



RhéoSpeckle : un nouvel outil d'étude du comportement multi-échelle des matériaux hétérogènes

Nabil Ali

► To cite this version:

Nabil Ali. RhéoSpeckle : un nouvel outil d'étude du comportement multi-échelle des matériaux hétérogènes. Mécanique [physics.med-ph]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI013 . tel-01320125

HAL Id: tel-01320125

<https://theses.hal.science/tel-01320125>

Submitted on 23 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Mécanique des fluides, Procédés, Energétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Nabil ALI

Thèse dirigée par **Denis ROUX** et
co-encadrée par **François CATON**

préparée au sein du **Laboratoire Rhéologie et Procédés**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

RhéoSpeckle : un nouvel outil d'étude du comportement multi- échelle des matériaux hétérogènes

Thèse soutenue publiquement le **Vendredi, 12 Février 2016**
devant le jury composé de :

Mr, Sébastien Manneville

PR, ENS de Lyon

Rapporteur

Mr, Carlos MARQUES

DR, CNRS, Institut Charles Sadron

Rapporteur

Mr, Luca CIPELLETTI

PR, Université Montpellier 2

Examineur

Mr, Laurent HEUX

DR, CERMAV

Président du jury

Mr, Denis Roux

MCR, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Mr, François CATON

CR, CNRS UMR 5520

Co-encadrant



A mes parents : Mebarek et Aicha.

*A mes frères et sœurs : Fatiha, Saleh, Mourad, Assia, Nacira, Nadia,
Nassima, Youcef et Yacine.*

A Imen.

Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'un quart de siècle d'études et de multiples rencontres qui ont participé à m'enrichir sur le plan personnel ainsi que sur le plan scientifique. Je tiens alors à remercier chaleureusement tous ceux qui ont contribué du proche ou du loin pour que ce travail voit le jour.

Je pense en premier lieux à Nadia EL Kessi qui m'a accueilli au sein du Laboratoire Rhéologie et Procédés et qui a fait de son mieux pour que j'aie de bonnes conditions de travail.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Sébastien Manneville et à Carlos Marques qui ont accepté d'être rapporteur de ma thèse en détaillant avec beaucoup de rigueur et de minutie mon travail de thèse. Je témoigne ma gratitude à Laurent Heux qui a examiné minutieusement mon travail. Je n'oublierai en aucun cas Luca Cipelletti pour les différentes discussions fructueuses sur le montage expérimental et sur la méthode employée.

Il y a ceux à qui je dois ma première expérience dans le monde merveilleux de la recherche. Mon directeur de thèse Denis Roux qui m'a toujours fait confiance. Ces encouragements même lorsque les résultats étaient peu concluants, son talent d'expérimentateur et sa pédagogie me marqueront toute ma vie. François Caton, qui m'a poussé au-delà de ce que je pensais pouvoir capable de faire. Son exigence, ces compétences et ces idées m'ont aidé à découvrir des univers qui étaient jusqu'à présent inaccessible pour moi.

Il y a les permanents du laboratoire : Pascal Jay qui a relu ma thèse pour corriger mes éventuelles fautes de Français. Albert Magnin et Frédéric Pignon qui ont assisté à ma soutenance, malgré leurs plannings très chargé. Helene Galliard, Didier Bleses, Mohamed Karrouch et Éric Faivre qui ont participé à la réalisation technique de l'expérience. Sans oublié le staff administratif qui est juste admirable: François Bergerot, Sylvie Garofalo, Claudine Ly-lap, et Manon Bautista.

La bonne ambiance dans laquelle s'est déroulé ce travail, tient principalement à une personne d'exception: Chourouk. Son soutien moral, ces encouragements, sa serviabilité et sa bonne humeur m'ont beaucoup aidé au cours de ces trois dernières années.

Toute ma sympathie s'adresse à mes camarades du laboratoire : Candice Rey, Ardeche Inari, Hamdullah Ozogul, Martinien Obomba, Nouri Isobe, Louiza Achab, Fiacre Ahonguio, Abdelkader Abousaksaka, Alexis Mauray, Gary Massoni, Khawla Aldjeber, Sami Ruz, Carhel Dassi, Jin Yao, Li Chong, Xabel Garcia, Monica Bravo, Ouattara Ziemihori et Nagalakshmaiah Malladi.

Résumé

Dans ce travail de thèse a été conçu, mis en place et optimisé un nouvel outil d'investigation de la dynamique macroscopique et microscopique des matériaux sous cisaillement. Pour cela, ont été associés un rhéomètre, permettant d'effectuer les caractérisations macroscopiques, et un système d'imagerie de speckle résolue spatialement et temporellement permettant de caractériser le comportement microscopique.

L'ensemble expérimental a été baptisé RhéoSpeckle en référence aux deux techniques couplées. La validation du montage expérimental a été faite sur deux matériaux idéaux: un solide élastique et un fluide purement visqueux. L'étude du solide élastique a montré la capacité du montage à détecter des déplacements micrométriques et nous a permis de valider l'algorithme de correction de rotation solide intervenant lors d'un essai de cisaillement simple. Sur le fluide Newtonien, nous avons montré que l'écoulement imposé par le cisaillement entre en compétition avec la dynamique Brownienne modifiant la relaxation apparente du matériau en proportion du gradient de vitesse local.

Ensuite, le système de RhéoSpeckle a été utilisé pour caractériser une solution concentrée de micelles allongées et flexibles (CPCI/NaSal/H₂O 0.5M NaCl), en particulier lorsque ce matériau présente des bandes de cisaillement. Tout d'abord la mesure du champ de vitesse par imagerie de speckle et l'analyse de l'intensité des images de speckle mettent en évidence deux bandes de cisaillement et de structure. Nous avons ensuite étudié l'évolution de la relaxation spatio-temporelle des bandes de cisaillement après l'arrêt du cisaillement. Alors que le matériau au repos ne présente qu'un seul temps de relaxation, la relaxation des bandes montre l'existence de deux temps relaxation. Le temps de relaxation rapide montre une inhomogénéité spatiale correspondant aux bandes de cisaillement, avec un temps plus petit dans la bande rapide, confirmant par une mesure in situ que la viscosité de cette bande est plus faible que celle de la bande lente. Le temps de relaxation le plus grand est pratiquement homogène dans l'entrefer, et augmente progressivement pour finalement rejoindre le temps de relaxation correspondant à celui du matériau au repos.

Ces résultats montrent tout le potentiel de la méthode RhéoSpeckle qui peut être utilisée pour des études aussi variées que la gélification de matériaux sous cisaillement ou écoulement, le vieillissement des matériaux lors de leur fatigue ou encore l'investigation des modes de fluage des matériaux mous.

Table des matières

Résumé.....	4
Table des matières.....	5
Liste des figures.....	10
Introduction générale.....	17
1 Notions de Rhéologie.....	21
1.1 Introduction	22
1.2 Définition des grandeurs mécaniques.....	22
1.2.1 Tenseur du gradient de vitesse, taux de déformation et de vorticité	22
1.2.2 Tenseur de contrainte	23
1.2.3 Ecoulement de cisaillement.....	24
1.3 Rhéomètres, géométries et essais rhéométriques	26
1.3.1 Rhéomètres.....	26
1.3.2 Les différentes géométries utilisées en rhéométrie	27
1.3.2.1 Géométrie de Couette	27
1.3.2.2 Géométrie plan/plan	29
1.3.3 Fonctions rhéométriques à petites déformations	31
1.3.4 Test de la relaxation de la contrainte.....	31
1.3.5 Le test de fluage	32
1.3.6 Le test en oscillations	32
1.4 Rhéologie des fluides complexes	33
1.4.1 Contraintes normales dans un écoulement sous cisaillement.....	34
1.4.2 Courbe d'écoulement et comportement rhéologique	34
1.4.2.1 Comportement rhéofluidifiant/rhéopaississant	35
1.4.2.2 Les fluides à seuil	36
1.4.3 La viscoélasticité	36
1.4.3.1 La viscoélasticité linéaire	36
1.5 Conclusions	40
2 Théorie de la diffusion de la lumière	45
2.1 Introduction	46

2.2	Notion de base de la diffusion de la lumière	46
2.2.1	Le champ électrique incident	46
2.2.2	Le champ électrique diffusé	47
2.2.3	L'intensité du champ diffusé.....	49
2.3	Diffusion dynamique de la lumière classique.....	49
2.3.1	La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée de l'intensité diffusée.....	50
2.3.2	La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du champ électrique diffusé	51
2.3.3	La relation de Siegert	52
2.3.3.1	La fonction d'appareil	53
2.3.4	Les speckles.....	53
2.3.4.1	Propriétés d'un speckle.....	54
2.4	Mouvement Brownien	56
2.5	Diffusion dynamique de la lumière par multispeckle.....	57
2.6	Diffusion multiple de la lumière.....	59
2.7	Microrhéologie	59
2.7.1	Cas d'un solide élastique.....	60
2.7.2	Cas d'un fluide complexe.....	61
2.8	Conclusions	62
3	Système d'imagerie de speckles résolue spatialement et temporellement.....	67
3.1	Introduction	68
3.2	Description du montage.....	68
3.3	Mise en place des différentes composantes	70
3.3.1	Alignement du rhéomètre avec les éléments optiques	70
3.3.2	Le faisceau laser	71
3.3.3	Imagerie.....	73
3.3.4	Le diaphragme.....	74
3.3.5	La camera CCD	78
3.4	Algorithmes de calcul	79
3.4.1	Calcul simple des fonctions d'autocorrélation d'intensité	79
3.4.2	La corrélation résolue dans le temps : TRC	81
3.5	Optimisation de l'expérience de DLS par multispeckle résolue spatialement	85

3.5.1	La température.....	86
3.5.2	Le laser	90
3.5.3	Bruit électronique (camera CCD)	94
3.5.4	Lumière parasite et illumination non uniforme.....	94
3.6	Validation du système expérimental sur des matériaux modèles	95
3.6.1	Solution Brownienne.....	95
3.6.2	Solide élastique	97
3.6.3	Suivi de la gélification d'un gel d'agarose.....	99
3.6.3.1	Rhéométrie.....	100
3.6.3.2	DLS par multispeckle	101
3.6.4	Matériau hétérogène (Polycristal du Pluronic F108)	102
3.6.4.1	Rhéométrie.....	103
3.6.4.2	DLS par multispeckle	104
3.7	Conclusions	108
4	RhéoSpearle	112
4.1	Introduction	113
4.2	Mesure des déplacements rigides des speckles	113
4.2.1	Méthode de calcul des déplacements.....	113
4.2.1.1	Calcul de la fonction de corrélation croisée	114
4.2.1.2	Résolution et sources d'erreurs dans une expérience de PIV	116
4.3	Evaluation du système RhéoSpearle sur un solide élastique.....	120
4.3.1	Mesure du champ de déplacement d'un solide.....	120
4.3.1.1	Translation homogène d'un solide	120
4.3.1.2	Rotation solide.....	122
4.3.1.3	Cisaillement simple	124
4.3.2	Elasticité macroscopique/microscopique	125
4.3.2.1	Rhéométrie.....	126
4.3.2.2	RhéoSpearle	127
4.4	Evaluation du système RhéoSpearle sur un fluide Newtonien.....	129
4.4.1	Mesure du champ de vitesse pour un fluide newtonien.....	131
4.4.2	Dynamiques microscopiques	134
4.4.2.1	Au repos.....	134

4.4.2.2	Sous cisaillement	135
4.4.2.3	Algorithme de correction de drift sur la fonction de corrélation	136
4.4.2.4	Tests de l'algorithme de correction du drift sur des images synthétiques	138
4.4.2.5	Fonction de corrélation d'intensité dans une expérience de cisaillement simple	142
4.5	Conclusions	146
5	Dynamiques microscopiques des micelles vermiformes sous cisaillement.....	169
5.1	Introduction	170
5.2	Présentation générale des systèmes de micelles géantes	170
5.2.1	Physico chimie des micelles géantes.....	170
5.2.2	Flexibilité des micelles géantes.....	171
5.2.2.1	Longueur de persistance des micelles géantes.....	171
5.2.3	Diagramme de phase	172
5.2.4	Rhéologie linéaire des micelles géantes.....	174
5.2.4.1	Comportement de Maxwell	175
5.2.5	Rhéologie non linéaire	176
5.2.6	Bandes de cisaillement dans les écoulements de micelles vermiformes.....	177
5.2.6.1	Structure.....	177
5.2.6.2	Les outils optiques	177
5.2.6.2.1	Etude de la biréfringence	177
5.2.6.2.2	Turbidité et les mesures de diffusion de la lumière	178
5.2.6.3	Les techniques de rayonnement.....	178
5.2.6.3.1	La diffusion de la lumière	179
5.2.6.3.2	La diffusion des neutrons	180
5.2.6.3.3	Diffusion des rayons X.....	181
5.2.6.4	Champ de vitesse	181
5.3	Matériau utilisé	184
5.4	Etude du matériau dans le domaine linéaire	184
5.4.1	Rhéométrie	184
5.4.2	RhéoSpearckle au repos	185
5.5	Etude du matériau dans le domaine non linéaire	188
5.5.1	Réponse macroscopique (rhéométrie).....	188
5.5.2	Caractérisation des bandes de cisaillement	189

TABLE DES MATIERES

5.5.2.1 Réponse mésoscopique	191
5.5.2.2 Réponse microscopique	194
5.6 Conclusions	202
Conclusion générale et perspectives.....	212

Liste des figures

Figure 1-1. Définition de l'état de contrainte en termes des forces agissantes sur un cube unitaire (https://fr.wikipedia.org/wiki/Tenseur).	23
Figure 1-2. Déformation induite par un écoulement de cisaillement.	25
Figure 1-3. Schéma de la géométrie de Couette.....	27
Figure 1-4. Schéma de la géométrie plan/plan.	30
Figure 1-5. Schéma d'une expérience de fluage.	32
Figure 1-6. Schéma des signaux sinusoïdaux excitation (déformation) et réponse (contrainte).	32
Figure 1-7. Schéma des différents comportements rhéologiques.	35
Figure 1-8. Schéma du modèle de comportement élastique parfait.	37
Figure 1-9. Schéma du modèle de comportement visqueux parfait.....	37
Figure 1-10. Schéma du modèle de Maxwell.....	38
Figure 1-11. Représentation schématique des modules viscoélastiques d'un fluide de Maxwell.....	39
Figure 1-12. Schéma du modèle de Kelvin-Voigt.....	39
Figure 1-13. Représentation schématique des modules viscoélastiques d'un solide de Kelvin-Voigt.....	40
Figure 2-1. a) vue de dessus d'une expérience classique de diffusion simple de la lumière. b) agrandissement de la vue du volume diffusant, montrant les faisceaux diffusés à l'origine O par le volume dV. c) représentation des vecteurs de propagation (\vec{k}_i pour la lumière incidente et \vec{k}_s pour la lumière diffusée) et du vecteur de diffusion \vec{q}	47
Figure 2-2. a) représentation dans le plan complexe du champ électrique diffusé $\vec{E}_s(\vec{q}, t)$ par six particules aux positions $\vec{R}_j(t)$. Ce champ est la somme vectorielle des champs électriques diffusés par les particules individuelles. b) champ électrique diffusé $\vec{E}_s(\vec{q}, t + \tau)$ lorsque les particules ont bougées aux nouvelles positions $\vec{R}_j(t + \tau)$	50
Figure 2-3. Représentation schématique de la décroissance de la fonction de corrélation d'intensité.	52
Figure 2-4. Image d'une figure de speckles obtenue sur une solution Brownienne.	53
Figure 2-5. Schéma d'une DLS classique	55
Figure 2-6. Mouvement brownien d'une particule.....	56
Figure 2-10. Les courbes typiques du déplacement carré moyen en fonction du temps de microsphères dans trois milieux différents : (A) mouvement superdiffusif, $p > 1$; (B) fluide newtonien, $p = 1$; (C) milieu viscoélastique, $0 < p < 1$; (D) milieu élastique, $p = 0$	60
Figure 3-1. Montage expérimental RhéoSpeckle. Angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ ($q \approx 22 \mu\text{m}^{-1}$) résolue spatialement. a) Coupe horizontale, b) coupe verticale.	69
Figure 3-2. Vue de dessus du dispositif d'alignement du rhéomètre avec les différents éléments optiques.	71
Figure 3-3. Schéma de calcul de la nappe laser.	72

Figure 3-4. Distribution de l'intensité du laser réalisé par la camera CCD.	73
Figure 3-5. Mise au point de l'optique. a) Grille de référence constituée de carrés de dimensions ($0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$) chacun b) Image agrandie de la région délimitée par le rouge dans la grille de référence sur la camera CCD. Le grandissement est de 0.5.....	74
Figure 3-6. La fonction de corrélation spatiale 3D pour une ouverture de diaphragme $D=3\text{mm}$. Les images sont issues d'un échantillon de PDMS réticulé ensemencé. La moyenne est effectuée sur 10000 pixels.	75
Figure 3-7. La fonction de corrélation spatiale 2D pour différentes ouvertures de diaphragme $D=6 \text{ } D=4.5 \text{ } D=3 \text{ } D=2\text{mm}$ Les images sont issues d'un échantillon de PDMS réticulé ensemencé. La moyenne est effectuée sur 10000 pixels.....	76
Figure 3-8. Taille de speckle pour différentes ouvertures du diaphragme. Confrontation entre les mesures expérimentales (carrés rouges) et la théorie (ligne continue en bleu).	77
Figure 3-9. Contraste des images speckle, le niveau de bruit en fonction de la taille de speckle.	78
Figure 3-10. Vérification de la précision de la transformée de Fourier discrète implémentée sous Matlab en utilisant la propriété : (la fft d'une gaussienne est une Gaussienne). $A = \sqrt{\log(2)} / 20\pi, f_s = 500, t = [-0.5:1/500:0.5-1/500], f = [-250:1:249]$	80
Figure 3-11. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ moyennée sur 15000 pixels en utilisant le produit de convolution puis en introduisant la FFT. Expérience de DLS par multispeckles à $\theta = 90^\circ$ sur une solution de particules de polystyrène $\phi = 180 \text{ nm}$ suspendues dans une solution de Glucose. La concentration des particules est ajustée pour rester dans l'hypothèse de diffusion simple.	81
Figure 3-12. Schéma du principe de calcul de la TRC (Time Resolved Correlation).	82
Figure 3-13. a) Corrélation résolue dans le temps TRC pour une solution Brownienne. b) Densité de probabilité pour les retards $\tau = 0s, 0.15s, 0.23s$	84
Figure 3-14. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ obtenue avec la TRC dans le cas d'une solution brownienne. En rouge un fit exponentielle négative comme prévu.	84
Figure 3-15. Fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ pour un solide (PDMS). Le laser utilisé est un Lasiris SNF660 fabriqué par Coherent.	85
Figure 3-16. Fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ pour un solide (PDMS). Le laser utilisé est le SNF660 (Coherent, Allemagne). Encart: La température de l'échantillon au cours du temps.	86
Figure 3-17. Variation de la température pendant 24h avec une acquisition tous les 10s. En rouge : dans la salle, bleu : dans la cage.....	87
Figure 3-18. a) Variation de la température moyenne \bar{T}_t . b) Ecart type de la température $\sigma_t(T)$. Carré rouge : dans la salle, cercle bleu dans la cage.	88
Figure 3-19. Fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ pour un solide (PDMS). Le laser utilisé est le SNF660 (Coherent, Allemagne). Encart: le degré de corrélation $C_I(t, \tau = 0)$. La variation de la température de l'échantillon est $\pm 0.12^\circ\text{C}$	90

Figure 3-20. Deux images de speckle résultant d'une expérience de DLS par multispeckles sur un solide élastique (PDMS réticulé). Le laser utilisé est une diode SNF660 (Coherent, Allemagne).	90
Figure 3-21. Degré de corrélation à retard nul $C_I(t, \tau=0)$ mesuré dans le cas d'un solide « PDMS » avec l'utilisation des lasers SNF660 et DLSC (Coherent, Allemagne).	91
Figure 3-22. a) Degré de corrélation à retard nul $C_I(t, \tau=0)$ mesuré dans le cas d'un solide « PDMS » avec l'utilisation de plusieurs lasers. Encart : le spectre de Fourier issu de l'analyse fréquentielle du $C_I(t, \tau=0)$ pour chaque laser. b) Densité de probabilité pour un retard $\tau = 0$. Température contrôlée à $23^\circ\text{C} \pm 0.15^\circ\text{C}$	92
Figure 3-23. a) L'intensité du laserMSL III en fonction du temps « intensité réglée à 40 mW ». b) La densité de probabilité de la puissance du laser. En rouge un fit gaussien.	93
Figure 3-24. Fonction d'autocorrélation temporelle d'intensité $g_2(\tau) - 1$ pour une solution diluée de Glucose ($\eta = 0.62$ Pa.s à 23°C) de particules browniennes monodisperses de polystyrène ($\phi = 183$ nm). Encart : $g_2(\tau) - 1$ en échelle semi logarithmique. En rouge : fit exponentiel $\beta = 0.54$ et $\tau_c = 0.27$ s. moyenne effectuée sur 10000 pixels.	96
Figure 3-25. Déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ pour la solution de particules browniennes du glycérol.	97
Figure 3-26. Module élastique G' et modules visqueux G'' du PDMS réticulé à 70°C dans une géométrie Peltier/plan (Rhéomètre MCR501). Essai en oscillations $\gamma = 0.1\%$, $f = 1$ Hz, montée en température de 23°C à 70°C pendant 300 s.	98
Figure 3-27. a) Degré de corrélation $C_I(t, \tau)$ pour trois retards τ et $t = 12$ h, encart : Variation de la température de l'échantillon au cours du temps. b) Fonction $g_2(\tau) - 1$ pour différents ROI, encart : $g_2(\tau) - 1$ normalisé par rapport au contraste du ROI 2.	99
Figure 3-28. Le module élastique et visqueux en fonction de l'âge de l'échantillon pour une solution d'agarose (1.5% w/w) à 23°C . ces résultats sont obtenus par un Rhéomètre MCR 501 en géométrie plan/plan pour une déformation $\gamma = 0.1\%$ et une fréquence $f = 1\text{Hz}$	100
Figure 3-29. Suivi de la gélification d'une solution d'agarose en utilisant le montage de DLS par multispeckle à $\theta = 90^\circ$. a) La fonction $g_2(\tau) - 1$ pendant une trempe de température de 40°C à 23°C , t_w âge de l'agarose après préparation. b) La fonction $g_2(\tau) - 1$ une fois la température de l'échantillon stabilisée à 23°C . Les résultats sont moyennés sur 10000 pixels.	101
Figure 3-30. Formation du polycrystal du Pluronic F108.	102
Figure 3-31. Module élastique et visqueux en fonction de la fréquence pour le polycrystal du Pluronic F108. La déformation appliquée $\gamma = 0.1\%$ et la température de mesure est de 23°C	103
Figure 3-32. Module élastique et visqueux en fonction de la déformation pour le polycrystal du Pluronic F108. La fréquence appliquée $f = 0.5\text{Hz}$ et la température de mesure est de 23°C	104
Figure. 3-33. Le degré de corrélation en fonction du temps pour un polycrystal du Pluronic F108. Le début de l'expérience correspond à la fin de l'application de la rampe de	

température. Les données sont issues d'un seul ROI de taille de 50×100 pixels. Seuls trois retards sont représentés pour alléger la figure.....	105
Figure 3-34. a) La fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction du retard τ pour différents âges de l'échantillon t_w . Ces résultats sont issus de la moyenne temporelle du $C_I(t, \tau)$. b) Le temps de décroissance τ_s du $g_2(\tau)-1$ en fonction de l'âge de l'échantillon.	106
Figure 3-35. Le déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ en fonction du retard τ pour le polycristal du Pluronic F108 à T=23°C et pour un âge $t_w = 600s$. Les données présentées sont calculées dans un seul ROI de taille 50×100 pixel. Encart : La fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction du retard τ	107
Figure 4-1. Image de Speckle divisée en plusieurs ROI. Expérience sur une solution brownienne.	114
Figure 4-2. Translation homogène d'une image de photographie dans deux directions orthogonales.	115
Figure 4-3. vitesse orthoradiale en fonction du rayon pour un fluide Newtonien constitué d'une solution d'Emkarox et de particules sphériques de polystyrène de taille de 180 nm. Le taux de cisaillement appliqué par le rhéomètre $\dot{\gamma} = 0.05s^{-1}$	117
Figure 4-4. Projection sur le plan image. En rouge : le vecteur obtenu par projection. En bleu : La projection corrigée du déplacement	119
Figure 4-5 Schéma du montage pour détecter les micro-déplacements en translation homogène.	120
Figure 4-6. Translation homogène d'un solide (PDMS). a) Image de speckles initiale. b) image de speckles translatée de 260 μm	121
Figure 4-7. a) Cartographie des micro-déplacements en fonction de la position du ROI, suite à une translation homogène du volume diffusant de 20 μm . b) Fonction de densité de probabilité des déplacements. En rouge un fit gaussien. L'échantillon utilisé est un PDMS réticulé (solide).....	122
Figure 4-8. Schéma du montage pour détecter les micro-déplacements en rotation solide... ..	123
Figure 4-9. Composante horizontale du déplacement U en fonction de la position par rapport au centre de la géométrie r. Les rotations appliquées sont de 0.3 mrad, 0.5 mrad et 1 mrad. En noir un fit linéaire.	123
Figure 4-10. Effet d'un cisaillement sur les images de speckles. Même profil de speckles au voisinage du stator et profil différent au voisinage du rotor.	124
Figure 4-11. Profil du déplacement orthoradial en géométrie de Couette. Les carrés sont les déplacements mesurés par PIVlab entre deux images speckles (au repos et après application de la déformation). La courbe en rouge est la courbe théorique du déplacement (l'équation [4-4]). L'encart montre le déplacement radial.....	125
Figure 4-12. Module élastique et visqueux en fonction de la déformation appliquée. Oscillations sur le PDMS réticulé en géométrie de Couette à une fréquence de 1Hz.	126
Figure 4-13. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ fonction des différentes valeurs de fréquence. ROI concerné est de taille de 50×50 pixel proche du rotor. La déformation appliquée est de 0.03% (régime linéaire).	127

Figure 4-14. a) Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ calculée dans différents ROI de l'entrefer. ROI 1 près du rotor, ROI 2, 3, 4 sont des régions intermédiaires et le ROI 5 est près du stator. La taille du ROI est de 50×150 pixel. La fréquence d'oscillations est de 0.4 Hz et l'amplitude de la déformation est de 0.05%. b) Position des différents ROI.....	128
Figure 4-15 Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ fonction de l'amplitude de la déformation et calculé dans le ROI 1 proche du rotor. La fréquence est fixée à 0.4 Hz.....	129
Figure 4-16 la structure moléculaire de l'Emkarox.....	130
Figure 4-17. Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Solution d'Emkarox à 58% (w/w) et particules sphériques monodisperses de polystyrène de taille de 180 nm à une concentration de 5×10^{-5} (v/v). Géométrie de Couette sur un MCR 301. Température de la mesure est e 24°C.....	130
Figure 4-18. Viscosité en fonction du temps pour une solution visqueuse d'Emkarox. Régime stationnaire. Géométrie de Couette. Température de la mesure est de 24°C.....	131
Figure 4-19 Profil de vitesse orthoradiale v_θ pour différents taux de cisaillements en régime stationnaire pour un fluide newtonien en fonction de la position dans l'entrefer r. La ligne discontinue en noir représente le profil théorique.	132
Figure 4-20 Profil de vitesse orthoradiale v_θ normalisée par la vitesse du rotor pour différents taux de cisaillements en régime stationnaire pour un fluide Newtonien. Le rayon est normalisé par la valeur de l'entrefer. En noir, la courbe théorique, en mauve : une variation linéaire pour montrer la non linéarité du profil de vitesse.....	133
Figure 4-21. Profil de vitesse radiale v_r pour différents taux de cisaillements d'un écoulement stationnaire pour un fluide newtonien en fonction de la position dans l'entrefer r.....	133
Figure 4-22. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ dans le cas d'une solution brownienne (Emkarox) de viscosité $\eta = 11.4 Pa.s$ à 24°C. Les particules sont des sphères monodisperses de polystyrène de diamètre $\Phi = 180 nm$. La courbe en rouge est un ajustement exponentielle du $g_2(\tau)-1$	134
Figure 4-23. Schéma du RhéoSpeckle sous cisaillement, k_1 suivant x.....	136
Figure 4-24. Schéma utilisé pour déplacer l'image d'origine diagonalement. a) l'image du speckles tiré d'une expérience de diffusion de la lumière d'une solution brownienne. b) image déplacée diagonalement de 1 pixel. En vert le champ de déplacement mesuré par PIV.	139
Figure 4-25. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ corrigé et non corrigé du drift. Taille du ROI est de 30×30 pixels. La taille du noyau $M=2$	139
Figure 4-26 fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction de la taille du noyau M. Déplacement imposé 0.5 pixel selon x et 0.5 pixel selon y. taille du ROI 20×20 pixel...	140
Figure 4-27. Degré de corrélation $C_I(t, \tau)$ pour 5 images. La taille du ROI est de 20×20 pixel. La taille du noyau $M=8$	141
Figure 4-28 Ecart moyen entre les valeurs extrêmes du $g_2(\tau)-1$ en fonction de la taille du noyau M et la taille du ROI en pixels.....	142
Figure 4-29 Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ dans le cas d'une solution brownienne (Emkarox) de viscosité $\eta = 10 Pa.s$ à 24°C. Les particules sont des sphères	

monodisperses de polystyrène de taille $\Phi = 180nm$. Les $g_2(\tau) - 1$ sont calculés au repos et en écoulement avec et sans correction du drift. ROI de taille de 33×32 pixels proche du rotor.	143
Figure 4-30. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ corrigé pour différent taux de cisaillement dans le cas d'une solution brownienne de viscosité $\eta = 11.4 Pa.s$ à $24^\circ C$. Les particules sont des sphères monodisperses de polystyrène de taille $\Phi = 180nm$. a) les données brutes. b) les mêmes données normalisées par le taux de cisaillement. ROI de taille de 33×32 pixels au milieu de l'entrefer.	144
Figure 4-31. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ corrigée pour différents taux de cisaillement dans le cas d'une solution brownienne de viscosité $\eta = 11.4 Pa.s$ à $24^\circ C$. Les particules sont des sphères mono-disperses de polystyrène de taille $\Phi = 180nm$. Différents ROI sont analysés : (bleu : au voisinage du rotor, rouge : au milieu de l'entrefer, vert : au voisinage du stator) Principal : normalisation par le taux de cisaillement local. Encart : normalisation par le taux de cisaillement appliqué par le rhéomètre.	145
Figure 5-1. Schéma illustrant l'évolution de la structure d'une solution micellaire en fonction de la concentration en tensioactif.	171
Figure 5-2. Représentation schématique d'un segment d'une micelle géante. La fonction de corrélation angulaire des vecteurs $u(s)$ tangent à l'axe micellaire est utilisée pour définir la longueur de persistance b de l'agrégat de polymère (eq 5-1). Pour les micelles géantes, b est de l'ordre de 400 \AA pour un diamètre de l'ordre de 50 \AA .	172
Figure 5-3. Diagramme de phase de quatre système de micelles géantes. a) le chlorure de cétypyridinium, hexanol et l'eau (0,2 M de NaCl)[40]. b) Le chlorure de cétypyridinium, salicylate de sodium et eau (0,5 M de NaCl) [41]. c) dodécylsulfate de sodium, décanol et eau [42] [8] [38], d) bromure de cétyltriméthylammonium et eau [2] [45]. Pour les diagrammes (a), (b) et (c), la concentration de l'agent co-tensioactif est en ordonnée. Pour le diagramme (d), c'est la température. La limite entre les phases nématiques et hexagonales en CTAB-H ₂ O n'est pas connue. Selon Fontell et al., la transition se produit à $c = 26\%$ en poids à température ambiante ($T = 25^\circ C$) [2]. A ratio fixe de co-surfactant/tensioactifs ou à température fixe, des séquences similaires de phases sont observées avec des concentrations croissantes: isotrope (enchevêtré), nématique (N) et hexagonale (H). ND désigne une nématique discotique et L_α une phase lamellaire.	174
Figure 5-4. Rhéo-gramme d'écoulement obtenu pour le système CPCL / NaSal à différentes concentrations.[71].	176
Figure 5-5. Image de biréfringence d'une solution concentrée de CPCL(28% w/w)/Hex(3.9% w/w). (A) : régime Newtonien, (B) à (E) : augmentation du gradient de vitesse dans la région de plateau de contrainte. (F) gradient élevé dans la région de reprise de l'augmentation de la contrainte [76].	178
Figure 5-6. Dépendance temporelle du profil de diffusion de la SALS (V_v et H_v) pour une solution de micelles géantes de CTAB/NaSal, ratio de sel 1:8, $\dot{\gamma} = 4s^{-1}$, $T=23^\circ C$ [95].	179
Figure 5-7. Profil de diffusion SANS obtenu pour une solution de micelles géantes de CPCL/Hex préparé avec de l'eau deutérée (D ₂ O, $\phi=31.07\%$). $\dot{\gamma} = 0s^{-1}$ (a), $\dot{\gamma} = 13s^{-1}$ (b),	

$\dot{\gamma} = 32s^{-1}$ (c), $\dot{\gamma} = 64s^{-1}$ (d), $\dot{\gamma} = 128s^{-1}$ (e), $\dot{\gamma} = 213s^{-1}$ (f). Plan de la mesure (v: vitesse, w : vorticité).	180
Figure 5-8. Profils de vitesses tangentielles moyens obtenus par DLS hétérodyne pour une solution de micelles géantes de CPCL/NaSal dans de l'eau salée à 0.5 M. T=21.5°C. Le plateau de contrainte pour $\dot{\gamma} = 2.5s^{-1}$ à $\dot{\gamma} = 26s^{-1}$	181
Figure 5-9. Représentation du cisaillement local $\dot{\gamma} = (y, t)$ en niveaux de gris, déterminé par des mesures de vélocimétrie ultra-sonore. Le noir correspond à $\dot{\gamma} = 0s^{-1}$ et le blanc à $\dot{\gamma} > 120s^{-1}s^{-1}$. Position y=0 correspond au cylindre tournant et y=1 au cylindre statique. Matériau utilisé, CTAB/D2O ϕ CTAB=20% à T=41°C subit un cisaillement fixe de $50 s^{-1}$ [105].	182
Figure 5-10. Modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence appliquée pour une solution micellaire de CpCl+NaSal (25+6% en poids) à T=25°C. La déformation appliquée 0.1% (domaine linéaire). Encart : Le module visqueux en fonction du module élastique. Ligne en rouge : $(G' - G_0 / 2)^2 - G''^2 = G_0^2 / 4$	185
Figure 5-11. Déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ en fonction du retard τ pour une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids). Les données sont moyennées sur 10000 pixels pendant 200 s. La dynamique interne est sondée sur 5 décades. La température de mesure est 25°C. Encart : la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ à partir de laquelle $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ est calculé, mesurée sur une série d'images de speckle.	186
Figure 5-12. Viscoélasticité linéaire d'une solution concentrée de CpCl+NaSal (25+6%) à 25°C. Comparaison entre les résultats obtenus par rhéométrie classique et ceux mesurés par DLS par multispeckles.	187
Figure 5-13. Le module visqueux en fonction du module élastique (cole-cole) pour une solution concentrée de CpCl+NaSal (25+6%) à 25°C. Ces mesures sont issues de l'expérience de DLS par multispeckles. Fit en rouge est un demi-cercle.	188
Figure 5-14. La contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$ pour une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Géométrie plan 25 mm peltier sur MCR501. Encart : la viscosité dynamique η en fonction du taux de cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$	189
Figure 5-15. Contrainte de cisaillement en fonction de temps lors de l'application d'un taux de cisaillement constant $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$. Géométrie de Couette.....	190
Figure 5-16. Schéma de la procédure de mesure.....	190
Figure 5-17. Vitesse orthoradiale en fonction du rayon à taux de cisaillement constant $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$ pour une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Données collecté à l'état stationnaire et moyenné sur un temps $T_{exp}=0.5$ s. pointillés en rouge : profil de vitesse théorique pour un fluide newtonien. Encart : vitesse radiale en fonction du rayon... ..	192
Figure 5-18. a) Cartographie de la moyenne temporelle $\langle I \rangle_t$ de l'intensité des images de speckle pendant l'application d'un taux de cisaillement constant $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$ pour une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Données collecté à l'état stationnaire et moyenné sur un temps $T_{exp}=200$ s. Les couleurs représentent les valeurs de l'intensité	

lumineuse dans l'entrefer. Pour alléger la figure, juste une partie de la région illuminée par la nappe laser est montrée. b) Moyenne sur la largeur de l'entrefer de $\langle I \rangle_t$ en fonction du rayon. La ligne en noir représente la moyenne sur tout l'entrefer de $\langle I \rangle_t$	193
Figure 5-19. Cartographie de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau, r) - 1$ en fonction du retard τ pour chaque position dans l'entrefer r . Le matériau testé est une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Les données sont collectées après arrêt de cisaillement $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$ et moyennées sur un temps d'expérience $T_{exp} = 20s$. L'entrefer est divisée en plusieurs ROI de taille 20×200 pixels. Les couleurs de la cartographie représente les valeurs de $g_2(\tau, r) - 1$	195
Figure 5-20. Fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ en fonction du retard τ pour deux ROI de l'échantillon appartenant soit à la bande 1 : bande visqueuse ou à la bande 2 : bande fluide). Le matériau testé est une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C.....	196
Figure 5-21. Schéma de la diffusion des micelles dans l'entrefer (pourrait expliquer les deux temps de relaxation).	197
Figure 5-22. Temps de décroissance τ_c de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ en fonction de la position dans l'entrefer du Couette. Carrées bleues représentent le temps de décroissance rapide et les cercles rouges représentent le temps de décroissance le plus lent.	197
Figure 5-23. Cartographie de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau, r) - 1$ en fonction du retard τ pour chaque position dans l'entrefer r pour différents âge t_w . Le matériau testé est une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Les données sont collectées après arrêt de cisaillement $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$. L'entrefer est divisée en plusieurs ROI de taille 40×200 pixels. Les couleurs de la cartographie représente les valeurs de $g_2(\tau, r) - 1$	199
Figure 5-24. Temps de relaxation τ_r de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ en fonction de la position dans l'entrefer du Couette pour différents âge après l'arrêt du cisaillement. a) temps rapide, b) temps lent.	200
Figure 5-25. a). La fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ pour différents âges t_w . b). La variation du temps de relaxation τ_r en fonction de l'âge après l'arrêt du cisaillement t_w . Le ROI considéré se situe à $r = 15.8mm$	202

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, plusieurs études ont été menées pour caractériser les matériaux hétérogènes qui présentent un comportement complexe [e.g. Bauer et al 2006, Caton et al 2008, Sprakel et al 2011]. Ces matériaux peuvent devenir hétérogènes après déformation ou après l'application d'un cisaillement. Ces hétérogénéités peuvent être temporelles et ou spatiales [Cipelletti et al 2002, Berret et al 1997, Roux et al 1993]. Des mesures globales comme la rhéométrie classique se sont avérées insuffisantes pour caractériser ces matériaux et expliquer le comportement complexe observé. Plusieurs groupes de recherche ont développé des outils pour une caractérisation locale de ces matériaux afin de mieux comprendre ces comportements. La plupart de ces outils comme la microscopie, la vélocimétrie par imagerie de particules [Adrian et al 2011], vélocimétrie ultrasonique [Hein et al 1993, Jensen 1996],.... utilisent des traceurs de taille micrométrique qui peuvent perturber le comportement du matériau et son organisation structurale. Une des alternatives à ces méthodes est l'imagerie de speckles où l'ajout de traceurs n'est pas indispensable pour sonder la dynamique microscopique d'un échantillon donné [Buzzaccaro et al 2013].

Dans cette thèse, je développe un nouvel outil permettant l'étude multi-échelle des matériaux homogènes ou hétérogènes pour peu que ces derniers soient translucides. Pour cela, le couplage d'un Rhéomètre à contrainte imposée, équipé d'une géométrie de Couette transparent avec un système d'imagerie de speckle résolue spatialement et temporellement a été construit. Le rhéomètre permet de caractériser le matériau à l'échelle macroscopique et les images de speckle permettent non seulement d'accéder au champ de vitesse local mais aussi de sonder la dynamique microscopique locale de l'échantillon.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres comme suit:

Dans le premier chapitre, je rappelle les principes fondamentaux de la rhéométrie. Les différentes grandeurs essentielles en rhéologie sont introduites ainsi que les différentes géométries utilisées. La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux différents tests rhéométriques et une description rapide des principales classes de fluides non newtoniens est abordée.

Le second chapitre porte sur la théorie de la diffusion de la lumière, base de l'imagerie du speckle. Tout d'abord, les aspects fondamentaux de la diffusion de la lumière sont rappelés, avant d'aborder plus précisément les expériences de diffusion de la lumière avec un détecteur ponctuel. Ensuite, est décrit l'expérience de diffusion de la lumière multispeckles qui utilise un capteur matriciel, et qui est particulièrement adaptée à l'étude de la dynamique microscopique des matériaux hétérogènes et non ergodiques.

Le troisième chapitre est consacré à la description et à l'optimisation de notre montage optique sans rhéomètre. On montre la nécessité d'ajuster la taille des speckles pour avoir le meilleur rapport signal sur bruit. Une description fine des algorithmes de calcul est donnée et les options d'optimisation sont introduites. La stabilité de l'expérience est discutée, et les

différentes sources de biais et de bruits sont éliminées. L'application sur des matériaux tests idéaux : un solide élastique parfait et un liquide Newtonien, permet de valider l'ensemble montage optique et algorithmes de calcul. Le montage optique est ensuite appliqué à la gélification d'un polymère d'agarose et à la dynamique microscopique hétérogène d'un polycrystal de F108, montrant des applications potentielles du système.

Le quatrième chapitre porte sur la validation du couplage du rhéomètre au système de l'imagerie de speckle ou montage optique. Tout d'abord un test de cisaillement d'un solide élastique parfait sur une gamme de déplacement permet de déterminer la résolution de notre montage. Dans un second temps, on caractérise l'élasticité microscopique du PDMS par des mesures du spectre de relaxation. Ensuite, sur un fluide Newtonien, on calcule les champs de vitesse sur un temps de mesure inférieur à 1s avec une résolution de 100 μm dans un entrefer de Couette de 5 mm. La rotation solide liée au cisaillement simple est ensuite corrigée par un algorithme mis au point initialement sur le déplacement d'images sans déformation. Enfin, une étude de la décroissance de la fonction de corrélation sous cisaillement montre l'effet du cisaillement sur la décorrélation du speckle et son lien avec le gradient de vitesse local. Ces résultats font l'objet d'un article présenté en fin de chapitre 4.

Dans le dernier chapitre j'utilise le montage sur une suspension concentrée de micelles allongées et flexibles de (CPCl/NaSal/H₂O à 0.5M de NaCl). Dans le domaine non linéaire d'écoulement, le matériau dans l'entrefer de la cellule de Couette devient hétérogène et est caractérisé par des bandes de cisaillement. Grâce à la méthode RhéoSpeckle, nous caractérisons le champ de vitesse et la structure apparente de ces bandes sous cisaillement, puis nous suivons leur relaxation au cours du temps après arrêt du cisaillement.

Chapitre 1

1 Notions de Rhéologie

1	Notions de Rhéologie.....	21
1.1	Introduction	22
1.2	Définition des grandeurs mécaniques.....	22
1.2.1	Tenseur du gradient de vitesse, taux de déformation et de vorticité.....	22
1.2.2	Tenseur de contrainte	23
1.2.3	Ecoulement de cisaillement.....	24
1.3	Rhéomètres, géométries et essais rhéométriques	26
1.3.1	Rhéomètres.....	26
1.3.2	Les différentes géométries utilisées en rhéométrie	27
1.3.2.1	Géométrie de Couette	27
1.3.2.2	Géométrie plan/plan	29
1.3.3	Fonctions rhéométriques à petites déformations.....	31
1.3.4	Test de la relaxation de la contrainte.....	31
1.3.5	Le test de fluage	32
1.3.6	Le test en oscillations	32
1.4	Rhéologie des fluides complexes	33
1.4.1	Contraintes normales dans un écoulement sous cisaillement.....	34
1.4.2	Courbe d'écoulement et comportement rhéologique	34
1.4.2.1	Comportement rhéofluidifiant/rhéoépaississant.....	35
1.4.2.2	Les fluides à seuil	36
1.4.3	La viscoélasticité	36
1.4.3.1	La viscoélasticité linéaire	36
1.5	Conclusions	40

1.1 Introduction

La rhéologie est un mot inventé par Bingham en 1929 à partir du verbe grec ($\rho\epsilon\omega$) qui veut dire couler. Elle est apparue suite à l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides, théories élaborées au 19e siècle, à décrire et expliquer les propriétés de matériaux aux comportements intermédiaires entre le solide élastique parfait, où les contraintes sont proportionnelles aux déformations, et le fluide Newtonien, où les contraintes sont proportionnelles aux vitesses de déformation. Il est apparu nécessaire d'élaborer une nouvelle discipline, la rhéologie qui s'attache à mesurer les propriétés de l'écoulement des matériaux sous contrainte, gradient de vitesse ou déformation, tandis que les approches théoriques cherchent à construire les équations constitutives reliant ces grandeurs.

Dans ce chapitre, je rappelle quelques éléments fondamentaux de la rhéologie et de la rhéométrie, en commençant par définir les différentes grandeurs mécaniques qui permettent de décrire la loi de comportement d'un matériau. Ensuite, je décrirai les outils et tests permettant de déterminer la loi constitutive d'un matériau. Ce chapitre se terminera par la description des principales lois de comportement des matériaux, en mettant l'accent sur le comportement viscoélastique.

1.2 Définition des grandeurs mécaniques

1.2.1 Tenseur du gradient de vitesse, taux de déformation et de vorticité

En un point dans l'espace tridimensionnel défini par ses coordonnées cartésiennes $\vec{x} \equiv (x_1, x_2, x_3)$, le vecteur vitesse au point \vec{x} est défini par $\vec{v}(\vec{x}) \equiv (v_1(\vec{x}), v_2(\vec{x}), v_3(\vec{x}))$ où v_1 , v_2 and v_3 sont les composantes de la vitesse dans les directions 1, 2 et 3 respectivement. Les composantes du gradient de vitesse ∇v sont données par l'expression suivante:

$$\nabla v_{i,j} = \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)_{i,j=1,2,3} \quad 1-1$$

Pour un élément de fluide en écoulement, il est toujours possible de considérer sa déformation comme une combinaison d'un étirement et d'une rotation. Ces deux composantes de la déformation correspondent à la définition du tenseur de taux de déformation D et le tenseur de vorticité w . Ces deux tenseurs représentent respectivement la partie symétrique et antisymétrique du tenseur de gradient de vitesse.

$$D = \frac{1}{2}(\nabla v + \nabla v^T) \quad 1-2$$

$$w = \frac{1}{2}(\nabla v - \nabla v^T) \quad 1-3$$

1.2.2 Tenseur de contrainte

Considérons maintenant, un élément cubique infinitésimal du matériau en écoulement (voir la Figure 1-1), $(\overrightarrow{dF_j})_{j=1,2,3}$ étant les forces exercées par le matériau extérieur au cube sur sa face perpendiculaire à la direction de j et $(dF_{ij})_{i,j=1,2,3}$ leurs composantes suivant les directions i . Le vecteur contrainte $\vec{T}(M, \vec{n})$ au centre M de la surface ds orientée suivant le vecteur normal \vec{n} est défini par l'équation [1-4].

$$\overrightarrow{dF} = \vec{T}(M, \vec{n})ds \quad 1-4$$

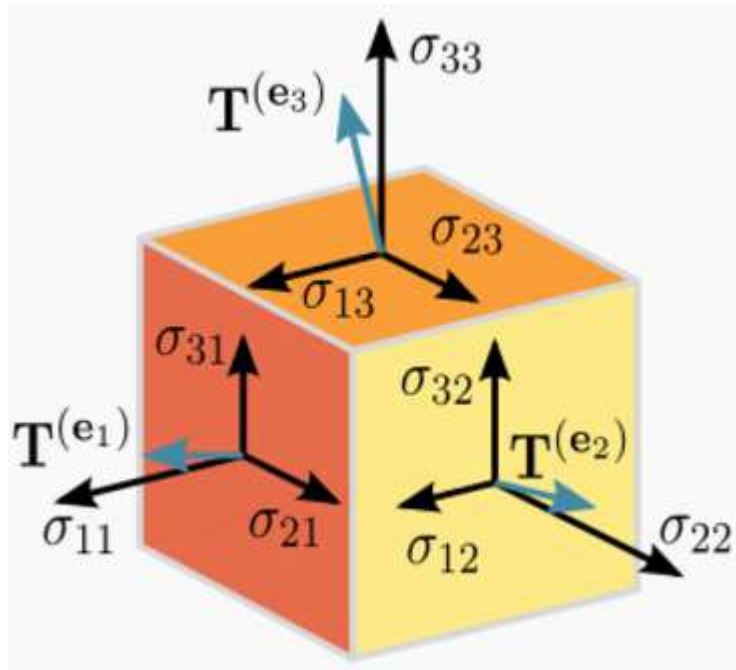


Figure 1-1. Définition de l'état de contrainte en termes des forces agissantes sur un cube unitaire [<https://fr.wikipedia.org/wiki/Tenseur>].

$$\vec{T}(M, \vec{n}) = T(M) \cdot \vec{n} \quad 1-5$$

Les composantes suivant i, j de tenseur des contraintes $T(M)$ sont données par le tenseur T_{ij} .

$$T_{ij} = \left(\frac{dF_{ij}}{ds} \right)_{i,j=1,2,3} \quad 1-6$$

Dans un fluide sous pression hydrostatique, le tenseur des contraintes se simplifie en un tenseur isotrope donné par l'équation [1-7] dans lequel I représente le tenseur unité.

$$T = -pI \quad 1-7$$

Comme seul le gradient de pression affecte l'écoulement d'un fluide incompressible, le tenseur des contraintes est généralement décomposé comme suit :

$$T = \sigma - pI \quad 1-8$$

avec σ , le tenseur des contraintes déviatoires, représentant les forces agissant sur l'écoulement du fluide.

La relation entre D et σ constitue l'équation constitutive d'un fluide. Selon ses propriétés, en particulier son degré d'anisotropie, sa dépendance de mémoire du matériau, l'équation constitutive peut présenter diverses formes avec différents degrés de complexité. Par exemple, l'équation constitutive [1-9] des fluides newtoniens est linéaire et implique un seul paramètre, la viscosité du cisaillement η . L'équation constitutive d'un matériau peut bien évidemment être beaucoup plus complexe.

$$\sigma = 2\eta D \quad 1-9$$

1.2.3 Ecoulement de cisaillement

Parmi les différentes configurations d'écoulement utilisées en rhéométrie pour caractériser les propriétés d'écoulement d'un matériau, l'écoulement de cisaillement simple est certainement le plus utile. En effet, quel que soit l'écoulement, il se fait forcément à proximité de parois près desquelles l'écoulement sera bien approximé par un cisaillement simple. Différentes géométries peuvent être utilisées avec différents niveaux d'approximation pour produire un état de contrainte et de déformation de cisaillement homogène au sein d'un fluide. La meilleure façon d'illustrer un écoulement de cisaillement consiste à considérer l'écoulement d'un fluide confiné entre deux plaques parallèles, l'une étant fixe et l'autre se déplaçant à une vitesse constante V_0 tel qu'il apparaît dans la Figure 1-2. On suppose ici que l'écoulement est permanent, par conséquent les effets d'inertie dans les équations de Navier-Stokes peuvent être négligés. En outre, on considère une condition aux limites de non

glissement à l'interface entre les plaques et le fluide de sorte que les équations [1-10] et [1-11] sont vérifiées. Dans ces conditions, la déformation du matériau peut être considérée comme le résultat du glissement des couches minces de fluide les unes sur les autres, l'écoulement est alors laminaire.

$$v_1(x_2 = 0) = 0 \quad 1-10$$

$$v_1(x_2 = h) = V_0 \quad 1-11$$

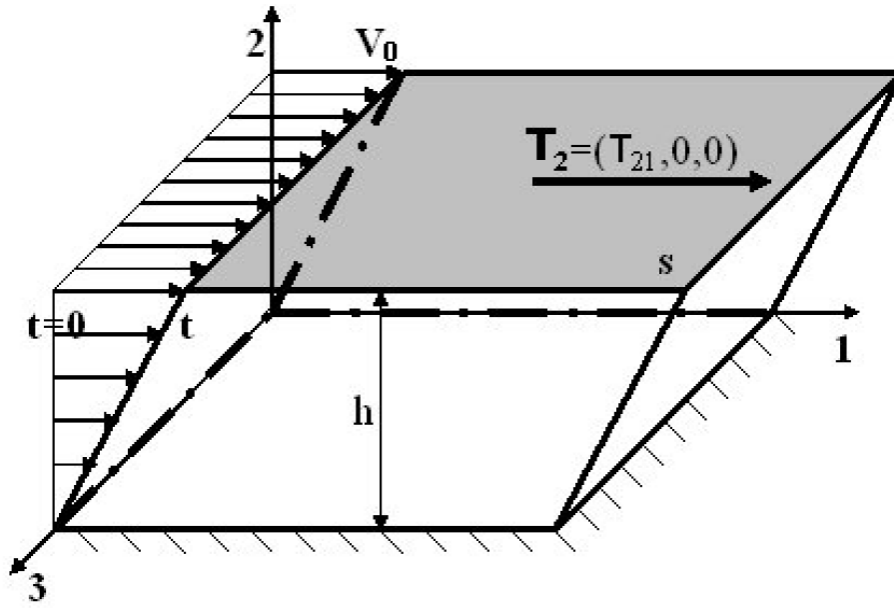


Figure 1-2. Déformation induite par un écoulement de cisaillement.

Considérant maintenant un écoulement 2D, la seule composante non nulle de la vitesse à une distance x_2 de la plaque fixe est donnée par la relation suivante:

$$v_1(x_2) = \frac{V_0}{h} x_2 \quad 1-12$$

Le tenseur de taux de déformation s'écrit donc

$$D_{12} = D_{21} = \frac{V_0}{2h} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \quad 1-13$$

avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement. Ces conditions d'écoulement donnent lieu à une expression simple du tenseur des contraintes σ . En effet, le mouvement relatif de chaque couche induit des forces de frottement correspondant à la force nécessaire F_2 pour déplacer la plaque

supérieure. Prenant s la surface des plaques, la composante σ_{12} du tenseur des contraintes (habituellement appelée contrainte de cisaillement) est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} = \frac{F_{21}}{s} \quad 1-14$$

La viscosité de cisaillement d'un matériau est définie dans l'équation [1-15] comme le rapport entre la contrainte de cisaillement σ_{12} et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Dans le cas des fluides newtoniens, la viscosité de cisaillement est constante de sorte que la contrainte de cisaillement σ_{12} est directement proportionnelle au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. En outre, la contrainte de cisaillement est la seule composante non nulle du tenseur de contrainte, de sorte que la connaissance de la viscosité de cisaillement est suffisante pour une caractérisation complète du comportement en écoulement de cisaillement des fluides Newtoniens.

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}} \quad 1-15$$

Pour les fluides complexes, la relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement n'est pas si simple. En effet, la contrainte de cisaillement subit par l'échantillon peut être dépendante du temps de cisaillement, de l'état structural, de l'histoire thermique du matériau.... Dans certains cas également le processus de cisaillement induit des forces normales de sorte que les composantes diagonales du tenseur de contraintes ne sont plus nulles. En conséquence, la connaissance de la viscosité à un taux de cisaillement donné n'est plus suffisante pour caractériser les propriétés du matériau en écoulement. Le rapport de la contrainte de cisaillement au taux de cisaillement dans l'équation [1-16] est souvent désigné comme la viscosité apparente de cisaillement.

$$\eta(\dot{\gamma}, t) = \frac{\sigma_{12}(\dot{\gamma}, t)}{\dot{\gamma}} \quad 1-16$$

1.3 Rhéomètres, géométries et essais rhéométriques

1.3.1 Rhéomètres

Les expériences de rhéométrie de cette thèse ont été effectuées au moyen de rhéomètres rotatifs. Ces outils permettent de cisailer le matériau confiné dans l'entrefer de la géométrie utilisée. Nous avons utilisé deux types de géométries : une géométrie de Couette et une géométrie de plan-plan.

1.3.2 Les différentes géométries utilisées en rhéométrie

1.3.2.1 Géométrie de Couette

Cette géométrie constituée de deux cylindres coaxiaux et concentriques a été popularisée par Maurice Couette en 1884 [1] dans son étude de la viscosité des fluides où le cylindre extérieur est en rotation et le couple est mesuré sur le cylindre intérieur. Mallock en 1888 refait la même expérience mais cette fois ci avec le cylindre intérieur en rotation. C'est un écoulement particulièrement étudié par sa richesse en instabilités hydrodynamiques et pour l'étude de la transition à la turbulence.

Le calcul des différentes inconnues du problème en fluide Newtonien (le champ de vitesse, de pression et de contrainte) passe par la résolution des équations de Navier-Stokes. La seule composante non nulle de la vitesse et de la contrainte ne dépend que de la variable radiale r alors que la pression dépend à la fois des variables r et z .

La Figure 1-3 montre le schéma du système de Couette:

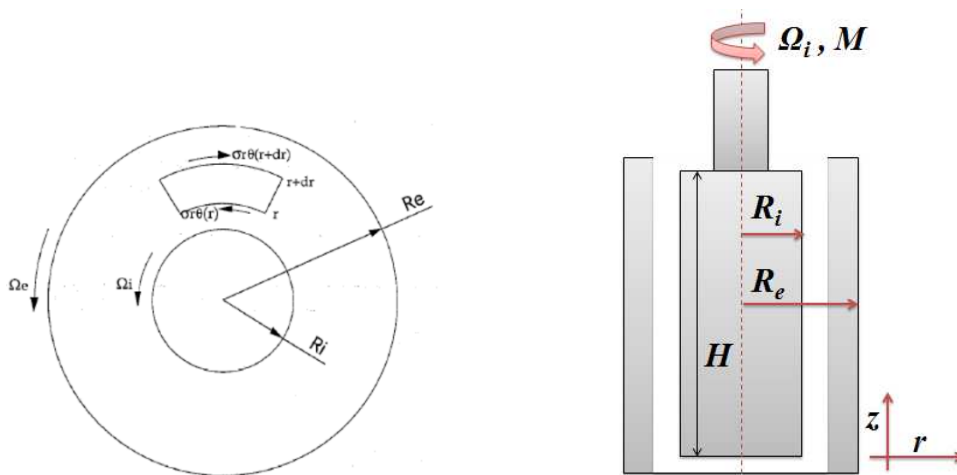


Figure 1-3. Schéma de la géométrie de Couette.

➤ Les hypothèses de calcul :

Le mouvement est permanent, $\frac{\partial}{\partial t} = 0$

Symétrie de révolution, $\frac{\partial}{\partial \theta} = 0$, par conséquent, le mouvement dépend que des variables r et z

La hauteur tend vers l'infini, $z \rightarrow \infty$, d'où : $u_z(r, z) = 0$

Le fluide est incompressible, d'où : $u_r(r, z) = 0$

$h \gg R_e - R_i$, pour éviter les effets de bords.

➤ **Calcul du champ de vitesse**

La résolution des équations de Navier-Stokes permet d'exprimer la vitesse orthoradiale comme suit :

$$u_\theta(r) = \frac{A}{2}r + \frac{B}{r} \quad 1-17$$

Les deux constantes d'intégration A et B sont déduites des conditions aux limites :

$$u_\theta(R_i) = \Omega_i R_i \text{ et } u_\theta(R_e) = \Omega_e R_e \quad 1-18$$

$$u_\theta(r) = \frac{\Omega_e R_e^2 - \Omega_i R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} r + \frac{(\Omega_i - \Omega_e) R_i^2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{r} \quad 1-19$$

L'équation [1-19] montre que le profil de vitesse pour un entrefer important, est non linéaire.

➤ **Calcul du taux de cisaillement**

Du tenseur de la vitesse de déformation en coordonnées cylindriques, on peut montrer que le taux de cisaillement s'écrit de la façon suivante :

$$\dot{\gamma} = \left| \frac{r \partial (v_\theta(r)/r)}{\partial r} \right| \quad 1-20$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2\Omega_i R_i^2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{r^2} \quad 1-21$$

➤ **Calcul du champ de contrainte**

La contrainte normale de viscosité sur la face de normale \vec{r} et selon la direction θ peut être évaluée par :

$$\sigma_{r\theta} = \eta \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) = -2\eta \frac{B}{r^2} \quad 1-22$$

La force élémentaire tangentielle exercée par le fluide sur la paroi interne du cylindre extérieur vaut :

$$dF = |\sigma_{r\theta}(R_e)| R_e d\theta = 2\eta \frac{B}{R_e} d\theta \quad 1-23$$

Le couple élémentaire par rapport au centre du cylindre est donné par :

$$dM = R_e dF \quad 1-24$$

Soit :

$$M = \int_0^{2\pi} 2\eta B d\theta = 4\pi\eta \frac{(\Omega_i - \Omega_e) R_i^2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \quad 1-25$$

➤ **Avantages**

- Pour les entrefers petits par rapport au rayon, le gradient de vitesse de cisaillement est quasi-constant,
- Idéal pour les liquides de faibles viscosités,
- Idéal pour la visualisation,

➤ **Inconvénients**

- Très difficile de mettre en place les matériaux de très hautes viscosités,
- Demande une quantité importante de matériau.

1.3.2.2 Géométrie plan/plan

Cette géométrie a été introduite pour la première fois par Money en 1934. Elle est adaptée pour étudier l'écoulement laminaire. L'inertie du fluide est négligeable (le nombre complexe de Stokes est très petit devant l'unité [2]) et la seule composante non nulle de la vitesse est suivant θ .

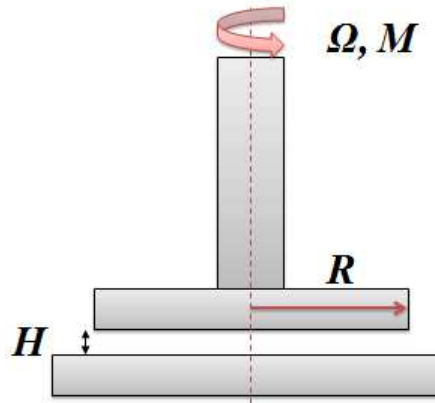


Figure 1-4. Schéma de la géométrie plan/plan.

➤ **Champ de vitesse, la déformation et le taux de cisaillement**

On considère que le plan supérieur tourne avec une vitesse Ω constante et le plan inférieur est fixe. Dans l'hypothèse du non glissement, d'une inertie du fluide négligeable, la vitesse est donnée par :

$$v_{\theta}(r, z) = \frac{r\Omega z}{h} \quad 1-26$$

Le taux de cisaillement est calculé comme suit :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\partial}{\partial z}(v_{\theta}(r, z)) = \frac{r\Omega}{h} \quad 1-27$$

Et la déformation a pour équation :

$$\gamma(r) = \frac{r\theta}{h} \quad 1-28$$

➤ **La contrainte de cisaillement**

La contrainte est reliée au couple par :

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad 1-29$$

➤ **Avantages**

-Possibilité de changer l'entrefer facilement, ce qui permet d'évaluer le glissement.

- Faible quantité du matériau.
- Simplicité de la thermostatisation de l'échantillon.
- La simplicité de la mise en place de l'échantillon.

➤ **Inconvénients**

- Taux de cisaillement non uniforme.
- Non recommandé pour étudier la rhéologie non linéaire.

1.3.3 Fonctions rhéométriques à petites déformations

Plusieurs types d'expériences à petites déformations sont utilisés en rhéométrie. Les techniques les plus utilisées sont : la relaxation de la contrainte, le fluage et les oscillations sinusoïdales. Chaque technique donne différentes fonctions pour caractériser le matériau.

1.3.4 Test de relaxation de la contrainte

Le module de relaxation est défini comme la relaxation de la contrainte sous une déformation constante γ_0 . Les données provenant des expériences de relaxation de contrainte peuvent être directement reliées au module de relaxation grâce à l'équation [1-30]:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad 1-30$$

Toutefois, il est impossible expérimentalement d'avoir un saut instantané de la déformation de γ à γ_0 . Un court temps de stabilisation est nécessaire pour la mesure. Ainsi, il est difficile d'avoir des points pour $t < 0.01s$ par la méthode de la relaxation de la contrainte. Il est aussi difficile de mesurer la décroissance de la relaxation de la contrainte sur une large gamme de décades (généralement plus de trois) avec un actionneur. Cela signifie que d'autres méthodes sont nécessaires pour mesurer les extrémités des temps courts et longs des spectres de relaxation.

1.3.5 Le test de fluage

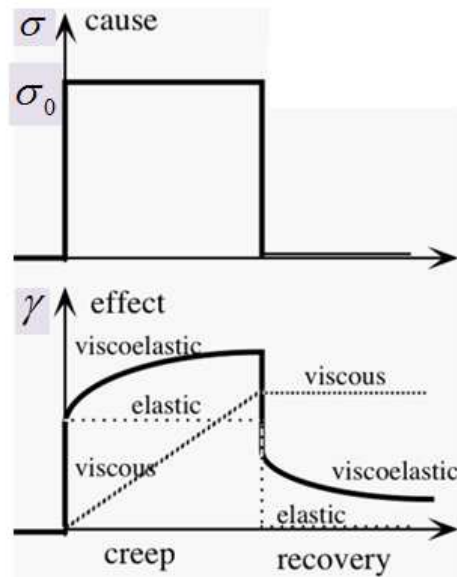


Figure 1-5. Schéma d'une expérience de fluage.

Le fluage est la mesure de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte constante (notée σ_0). Cette analyse est menée souvent en traçant la variation de la compliance $J(t)$ en fonction du temps qui s'écrit comme suit :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad 1-31$$

1.3.6 Le test en oscillations

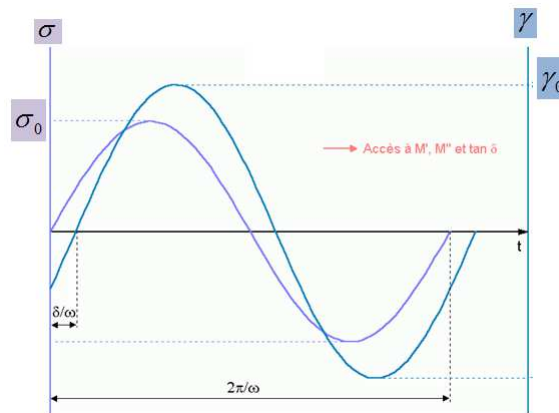


Figure 1-6. Schéma des signaux sinusoïdaux excitation (déformation) et réponse (contrainte) [https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_m%C3%A9canique_dynamique].

Le test le plus courant en petites déformations est un test de cisaillement oscillant sur une plage de fréquence. L'idée de base est d'appliquer une déformation sinusoïdale et de mesurer la contrainte qui en résulte. Par exemple, si on impose la déformation (exprimée ici sous forme complexe) :

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad 1-32$$

Avec γ_0 est l'amplitude de la déformation et ω est la pulsation. La réponse du matériau est sinusoïdale, avec la même pulsation que l'excitation mais déphasée d'un angle δ appelé angle de perte.

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad 1-33$$

La relation entre la contrainte et la déformation complexe est exprimée comme suit :

$$\sigma^*(t) = G^*(\omega) \gamma^*(t) \quad 1-34$$

Où $G^*(\omega)$ est le module complexe décomposé en partie réelle et imaginaire.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad 1-35$$

avec $G'(\omega)$ est le module élastique et $G''(\omega)$ est le module de perte. Le module élastique exprime l'énergie stockée au cours d'un cycle alors que le module de perte exprime l'énergie dissipée au cours d'un cycle.

1.4 Rhéologie des fluides complexes

Lorsqu'un fluide montre des comportements s'écartant des cas simples tels que le fluide Newtonien ou le solide de Hooke, on le qualifie de fluide complexe. C'est le cas de la quasi-totalité des mélanges biphasiques [3], des émulsions [4] [5], des mousses [6] [7], des milieux granulaires [8] [9], ...etc. L'origine de ces comportements est souvent le fait de la présence d'hétérogénéités dont la taille est située quelque part entre la taille des molécules (nanoscopique) et la taille de l'échantillon (macroscopique) [10].

Tout d'abord, après un bref rappel des définitions couramment rencontrée en rhéométrie, dans la suite de cette sous-section sont donnés quelques exemples de fluides complexes accompagnés d'expériences rhéométriques mettant en évidence la complexité des comportements.

1.4.1 Contraintes normales dans un écoulement sous cisaillement

Dans un fluide Newtonien soumis à un écoulement de cisaillement simple, seules les contraintes tangentielles $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, sont modifiées par l'écoulement et les contraintes normales restent isotropes et égales à $-p$. Pour des fluides non Newtoniens, l'écoulement de cisaillement peut induire des contraintes normales qui ne contribuent pas à la dissipation et sont donc appelées contraintes élastiques. En éliminant le terme de pression isotrope, on peut définir les différences entre contraintes normales comme suit :

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} \text{ et } N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad 1-36$$

avec : l'indice 1 qui représente la direction de l'écoulement, et l'indice 2 qui représente la direction perpendiculaire aux surfaces entre lesquelles le fluide est cisailé. L'indice 3 est la direction neutre.

Les contraintes normales sont indépendantes de la direction de l'écoulement et, à faible taux de cisaillement, sont fonctions quadratiques de $\dot{\gamma}$: $N = \Psi \dot{\gamma}^2$ [11]. A plus fort taux de cisaillement, la dépendance est souvent décrite par une loi de puissance. En général, la première différence est que N_1 est positive et peut être du même ordre, et même plus grand, que la contrainte de cisaillement. La seconde différence est que N_2 est souvent négative et de 10% plus petite que N_1 .

1.4.2 Courbe d'écoulement et comportement rhéologique

Une courbe d'écoulement est la relation entre le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte de cisaillement σ pour un régime d'écoulement établie. Par définition la viscosité du fluide est alors donnée par le rapport de la contrainte et du gradient de vitesse.

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = f(\dot{\gamma}) \quad 1-37$$

Sur la Figure 1-7 sont représentés les comportements typiques des fluides complexes. L'un des fluides le plus souvent rencontré est certainement le fluide à comportement rhéofluidifiant, parfois aussi appelé pseudoplastique pour lequel la contrainte augmente moins rapidement que le gradient de vitesse provoquant une chute de la viscosité lorsque ce dernier augmente. Le comportement inverse est celui des fluides rhéoépaississants, ou parfois appelés dilatant, pour lesquels la viscosité augmente avec le gradient de vitesse. Enfin pour finir cet inventaire incomplet, on peut mentionner le comportement dit de « fluide à seuil de

contrainte » ou « plastique ». ». Ce dernier a la particularité de s'écouler qu'au-dessus d'une contrainte limite appelée contrainte seuil d'écoulement.

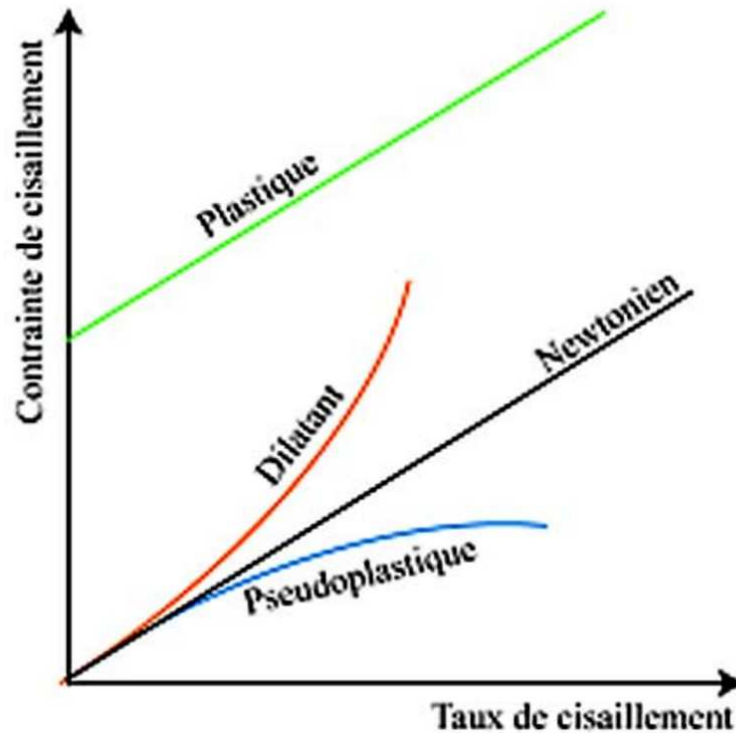


Figure 1-7. Schéma des différents comportements rhéologiques.[http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap5/site/html/3_2.html].

1.4.2.1 Comportement rhéofluidifiant/rhéoépaississant

Le comportement rhéofluidifiant est caractérisé par une diminution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement appliqué. Il s'agit d'un comportement fréquent dans les fluides complexes. Pour les polymères et les suspensions colloïdales monodisperses, la rhéofluidification est liée à un alignement des molécules pour les polymères dans la direction de la vitesse et d'un ordre spatial des particules pour les suspensions [12] [13]. Le comportement rhéoépaississant est moins fréquent dans les fluides complexes. Contrairement au comportement rhéofluidifiant, la viscosité cette fois-ci augmente en fonction du taux de cisaillement appliqué. L'origine de ce comportement peut être liée à une transition ordre-désordre sous l'effet du cisaillement. On trouve aussi dans la littérature le phénomène du blocage induit par le cisaillement (shear-induced jamming) [14] [15] [16] [17].

1.4.2.2 Les fluides à seuil

Pour certains fluides, la courbe d'écoulement $\sigma - \dot{\gamma}$ présente un seuil d'écoulement. Pour ces fluides si la contrainte appliquée est inférieure à une contrainte seuil, le matériau ne coule pas et il se comporte comme un solide élastique. Lorsque la contrainte est supérieure au seuil d'écoulement, le matériau se comporte comme un fluide, il coule. Les origines de ce comportement sont diverses et variées. Par exemple, pour les mousses et les émulsions, la contrainte seuil provient de l'existence d'une structure désordonnée et compacte. Ainsi, il faut appliquer une déformation critique pour que les cellules se réarrangent et le matériau coule [18] [19]. Un deuxième exemple est celui des gels, où le seuil a pour origine des interactions physiques ne pouvant se briser que sous l'effet d'une contrainte suffisante. Pour certains matériaux, il existe une transition discontinue entre l'état solide (pâte) et l'état liquide (visqueux) [20] [21] [22] [23].

La détermination de la contrainte seuil est complexe et est fonction du temps de sollicitation du matériau mais aussi du taux de changement de la contrainte ou du gradient de vitesse appliqué.

1.4.3 La viscoélasticité

Le découpage des matériaux en deux catégories liquide et solide est une vision idéalisée. En fonction de l'échelle de temps choisi, un matériau pourra être considéré comme un solide, présentant un comportement de type élastique, ou comme un fluide. Pour aider à la compréhension de cette complexité, prenons un exemple. Il est illustré sur les différentes vidéos visibles sur le net (<https://www.youtube.com/watch?v=JjMawkWvQ40>) ou l'on peut voir des gens courir sur un fluide composé de maïzena et d'eau et couler dans ce même fluide lorsqu'ils ne bougent pas suffisamment vite. C'est un exemple démonstratif du comportement visqueux et élastique d'un même matériau. Dans cet exemple, le comportement élastique est observé à haute fréquence, alors que le comportement fluide est observé à faible fréquence.

1.4.3.1 La viscoélasticité linéaire

La façon la plus simple d'introduire la notion de viscoélasticité est de faire des analogies avec des modèles mécaniques simples de ressorts (comportement élastique) et d'amortisseur (comportement visqueux). Ces analogies permettent d'avoir une idée conceptuelle du comportement physique des matériaux complexes en décomposant les processus dissipatifs visqueux (dépendant du temps) et les processus de stockage d'énergie. Pour cela deux modèles de base sont utilisés:

Le ressort: selon la loi de Hooke, la déformation γ est proportionnelle à la contrainte appliquée σ (Figure 1-8), soit :

$$\sigma = G\gamma \quad 1-38$$

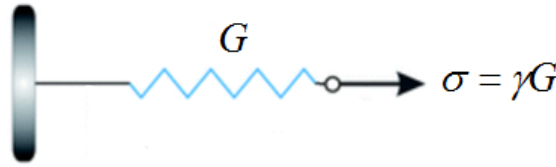


Figure 1-8. Schéma du modèle de comportement élastique parfait.

Avec G est le module élastique. Cette loi de comportement indépendante du temps permet de stocker l'énergie sans aucune perte.

L'amortisseur: la réponse de l'amortisseur est liée à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ comme suit (Figure 1-9)

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \quad 1-39$$



Figure 1-9. Schéma du modèle de comportement visqueux parfait.

Physiquement, un amortisseur représente des processus dissipatifs de friction.

La représentation la plus simple d'un fluide viscoélastique est de combiner un ressort et un amortisseur en série et cette combinaison est appelée le modèle de Maxwell. Si les deux éléments sont montés en parallèle, la combinaison est appelée un modèle de Kelvin-Voigt. Il y a un certain nombre de combinaisons possibles de ces deux modèles élémentaires, la plus simple étant le modèle de Burgers, qui est l'association de modèle de Maxwell et de Kelvin-Voigt.

➤ Le modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell consiste en l'association d'un ressort et d'un amortisseur en série (Figure 1-10).

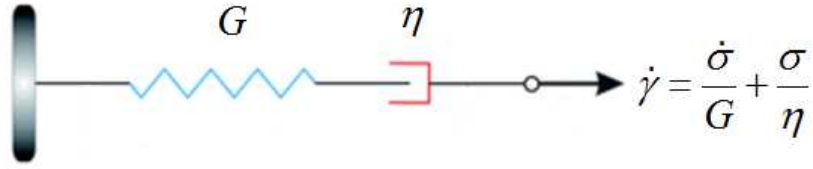


Figure 1-10. Schéma du modèle de Maxwell.

La déformation globale de l'ensemble est égale à la somme de la déformation du ressort et de l'amortisseur. Sachant que les lois de comportement de chacun des modèles sont décrites dans les équations [1-38] et [1-39], on en déduit :

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad 1-40$$

Si on applique ce modèle à un test en déformations oscillatoires, le module complexe $G^*(\omega)$ pour ce modèle est donné par la relation suivante :

$$G^*(\omega) = \frac{\omega^2 \eta \lambda + i \omega \eta}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad 1-41$$

Avec $\lambda = \eta / G$ est le temps de relaxation de maxwell. Les modules viscoélastiques sont exprimés de la manière suivante :

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad 1-42$$

$$G''(\omega) = G \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad 1-43$$

La Figure 1-11 est une représentation schématique des modules viscoélastiques d'un fluide de Maxwell. On remarque que le comportement du fluide est plutôt visqueux à faible valeurs de pulsation, tandis qu'il se comporte plutôt comme un solide à hautes valeurs de pulsations.

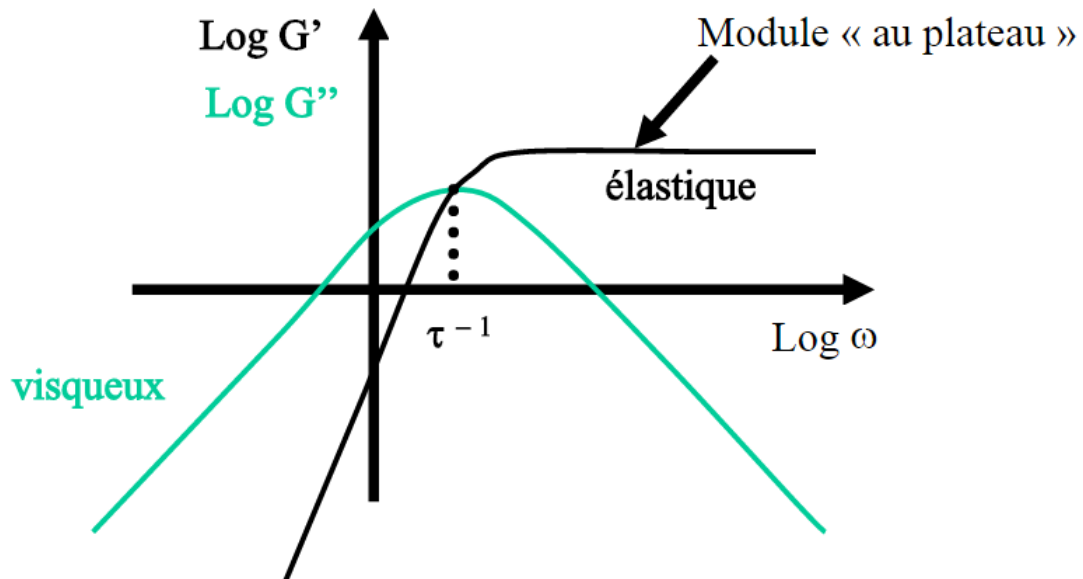


Figure 1-11. Représentation schématisée des modules viscoélastiques d'un fluide de Maxwell [http://slideplayer.fr/slide/2606449/].

➤ Le modèle de Kelvin-Voigt

Le modèle de Kelvin-Voigt consiste en l'association d'un ressort et d'un amortisseur en parallèle (Figure 1-12)].

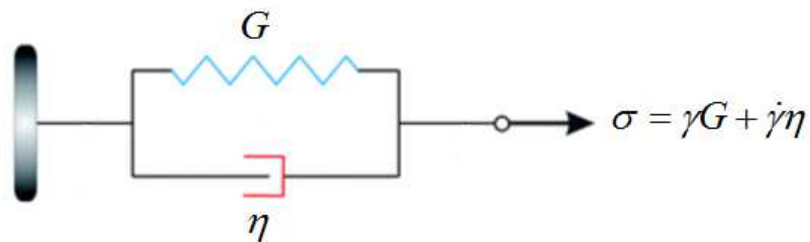


Figure 1-12. Schéma du modèle de Kelvin-Voigt.

Dans ce modèle la déformation globale est égale à la déformation du ressort, qui est égale à la déformation de l'amortisseur. Par ailleurs la contrainte globale est la somme de la contrainte du ressort et celle de l'amortisseur.

La contrainte s'exprime de la manière suivante

$$\sigma = \gamma G + \dot{\gamma} \eta \quad 1-44$$

Le module complexe $G^*(\omega)$ pour ce modèle est donné par la relation suivante :

$$G^*(\omega) = G + i\eta\omega \quad 1-45$$

Les modules viscoélastiques sont exprimés de la manière suivante :

$$G'(\omega) = G \quad 1-46$$

$$G''(\omega) = \eta\omega \quad 1-47$$

La Figure 1-13 est une représentation schématique des modules viscoélastiques d'un solide de Kelvin-Voigt. Le comportement est dominé par l'élasticité à faibles valeurs de pulsation. Par contre, le comportement est dominé par la viscosité à hautes fréquences.

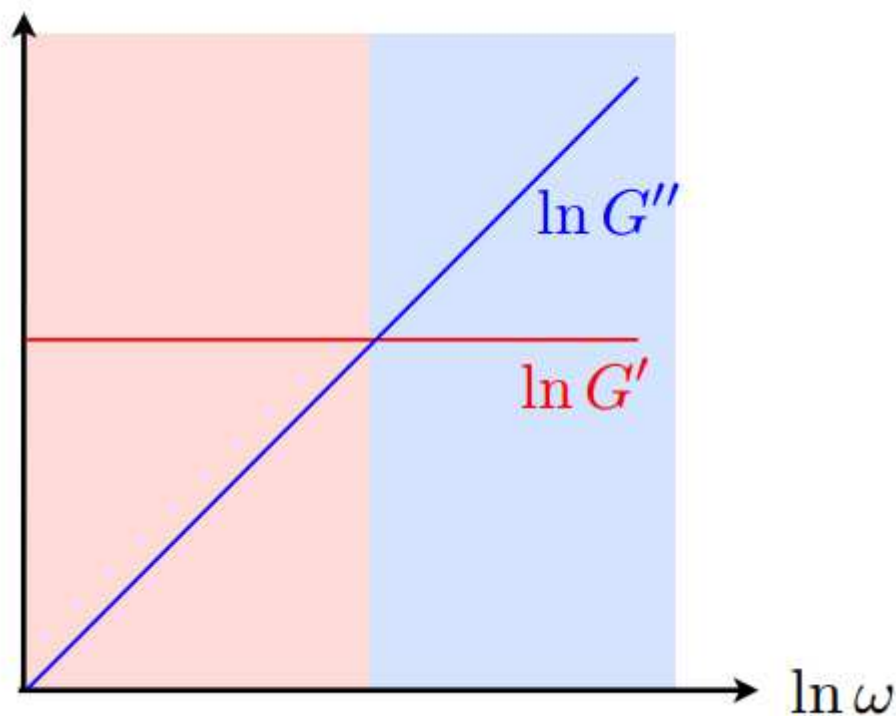


Figure 1-13. Représentation schématique des modules viscoélastiques d'un solide de Kelvin-Voigt.

1.5 Conclusions

La rhéologie est la science d'étude des lois qui gouvernent l'écoulement de la matière. Les différents concepts théoriques et expérimentaux qui aident à la compréhension de cette discipline ont été évoqués dans cette partie. Selon, les propriétés recherchées par l'expérimentateur, plusieurs tests existent : écoulement, relaxation, fluage, oscillations. D'un

point de vue théorique, les propriétés rhéologiques d'un matériau ne sont pas dépendantes de la géométrie de la mesure. Néanmoins, chaque géométrie est adaptée aux propriétés du matériau à étudier. Une recherche bibliographique faite au préalable est indispensable pour effectuer de bonnes mesures rhéométriques. Reste à souligner que la réponse donnée par le rhéomètre est globale, par conséquent des mesures locales constituent une démarche très importante pour une caractérisation complète. Une analyse complète d'un système de micelles géantes qui présente des propriétés rhéologiques complexes et dont la rhéométrie classique ne permet pas de comprendre son comportement est donnée dans le chapitre 5.

Références

- [1] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*, 1 edition. Wiley-VCH, 1994.
- [2] G. Böhme et M. Stenger, « On the influence of fluid inertia in oscillatory rheometry », *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 34, n° 3, p. 415-424, avr. 1990.
- [3] M. G. Berni, C. J. Lawrence, et D. Machin, « A review of the rheology of the lamellar phase in surfactant systems », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 98, n° 2, p. 217-243, juin 2002.
- [4] T. F. Tadros, « Fundamental principles of emulsion rheology and their applications », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 91, p. 39-55, nov. 1994.
- [5] T. F. Tadros, « Rheology of Emulsions », in *Rheology of Dispersions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, p. 121-147.
- [6] S. S. J. Marsden, « Rheology of Foam », *ACS Symp Ser U. S.*, vol. Abstr1056-A2, janv. 1970.
- [7] D. Langevin, « Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 88, n° 1-2, p. 209-222, déc. 2000.
- [8] E. Clement, « Rheology of granular media », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 4, n° 4, p. 294-299, août 1999.
- [9] Y. Forterre et O. Pouliquen, « Flows of Dense Granular Media », *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 40, n° 1, p. 1-24, 2008.
- [10] *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, 1 edition. New York: Oxford University Press, 1998.
- [11] « Wiley: Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1: Fluid Mechanics, 2nd Edition - R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, Ole Hassager ». [En ligne]. Disponible sur: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047180245X.html>. [Consulté le: 02-déc-2015].
- [12] B. J. Ackerson et P. N. Pusey, « Shear-Induced Order in Suspensions of Hard Spheres », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, n° 8, p. 1033-1036, août 1988.
- [13] P. Sierro et D. Roux, « Structure of a Lyotropic Lamellar Phase under Shear », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n° 8, p. 1496-1499, févr. 1997.
- [14] E. Bertrand, J. Bibette, et V. Schmitt, « From shear thickening to shear-induced jamming », *Phys. Rev. E*, vol. 66, n° 6, p. 060401, déc. 2002.
- [15] M. E. Cates, J. P. Wittmer, J.-P. Bouchaud, et P. Claudin, « Jamming, Force Chains, and Fragile Matter », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 9, p. 1841-1844, août 1998.
- [16] R. L. Hoffman, « Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observation of a Flow Instability », *Trans. Soc. Rheol. 1957-1977*, vol. 16, n° 1, p. 155-173, mars 1972.
- [17] R. L. Hoffman, « Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. II. Theory and experimental tests », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 46, n° 3, p. 491-506, mars 1974.
- [18] P. Hébraud, F. Lequeux, J. P. Munch, et D. J. Pine, « Yielding and Rearrangements in Disordered Emulsions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n° 24, p. 4657-4660, juin 1997.
- [19] T. G. Mason, M.-D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, J. Bibette, et D. A. Weitz, « Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions », *Phys. Rev. E*, vol. 56, n° 3, p. 3150-3166, sept. 1997.

- [20] P. Coussot, J. S. Raynaud, F. Bertrand, P. Moucheron, J. P. Guilbaud, H. T. Huynh, S. Jarny, et D. Lesueur, « Coexistence of Liquid and Solid Phases in Flowing Soft-Glassy Materials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 21, p. 218301, mai 2002.
- [21] F. Da Cruz, F. Chevoir, D. Bonn, et P. Coussot, « Viscosity bifurcation in granular materials, foams, and emulsions », *Phys. Rev. E*, vol. 66, n° 5, p. 051305, nov. 2002.
- [22] G. Picard, A. Ajdari, L. Bocquet, et F. Lequeux, « Simple model for heterogeneous flows of yield stress fluids », *Phys. Rev. E*, vol. 66, n° 5, p. 051501, nov. 2002.
- [23] F. Pignon, A. Magnin, et J.-M. Piau, « Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences », *J. Rheol.*, vol. 40, n° 4, p. 573-587, juill. 1996.

Chapitre 2

2 Théorie de la diffusion de la lumière

Sommaire

2	Théorie de la diffusion de la lumière	45
2.1	Introduction	46
2.2	Notion de base de la diffusion de la lumière	46
2.2.1	Le champ électrique incident	46
2.2.2	Le champ électrique diffusé	47
2.2.3	L'intensité du champ diffusé.....	49
2.3	Diffusion dynamique de la lumière classique.....	49
2.3.1	La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée de l'intensité diffusée.....	50
2.3.2	La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du champ électrique diffusé	51
2.3.3	La relation de Siegert	52
2.3.3.1	La fonction d'appareil	53
2.3.4	Les speckles.....	53
2.3.4.1	Propriétés d'un speckle.....	54
2.4	Mouvement Brownien	56
2.5	Diffusion dynamique de la lumière par multispeckle.....	57
2.6	Diffusion multiple de la lumière.....	59
2.7	Microrhéologie	59
2.7.1	Cas d'un solide élastique.....	60
2.7.2	Cas d'un fluide complexe.....	61
2.8	Conclusions	62

2.1 Introduction

Ce chapitre, consacré à la théorie de la diffusion de la lumière, présente les principes fondamentaux de cette théorie et ses applications dans l'étude des matériaux complexes.

Après un bref rappel des notions de base de la diffusion de la lumière, on s'intéresse à la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et plus particulièrement aux fonctions de corrélation d'intensité et du champ électrique.

Je présente ensuite la technique multispeckle où le détecteur ponctuel d'une expérience de DLS est remplacé par un détecteur matriciel. Les propriétés du speckle sont définies et le calcul de la fonction de corrélation par moyenne d'ensemble est mis en évidence.

Dans la dernière partie, je montre la manière de déterminer la viscoélasticité d'un fluide complexe à partir des mesures de la diffusion simple ou multiple de la lumière.

2.2 Notion de base de la diffusion de la lumière

2.2.1 Le champ électrique incident

En diffusion de la lumière, le faisceau incident est modélisé par une onde électromagnétique plane monochromatique polarisée linéairement (le champ oscillant dans une seule direction) dont l'amplitude du champ électrique peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_I(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad 2-1$$

Où:

E_0 est l'amplitude du champ électrique polarisé perpendiculairement au plan de diffusion qui contient la direction de propagation du faisceau incident, k_I est le vecteur de propagation de la lumière incidente d'amplitude $2\pi/\lambda$, r est le vecteur position par rapport à une origine arbitraire O , ω est la pulsation et t est le temps.

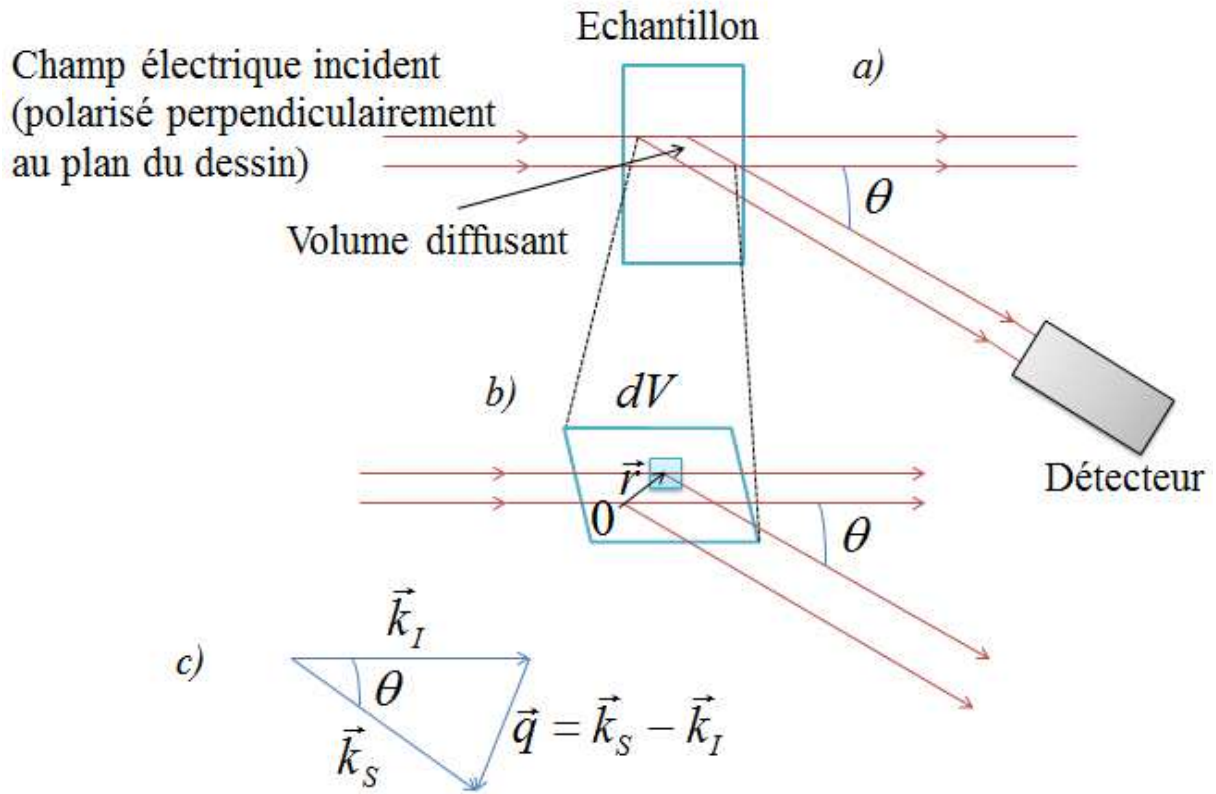


Figure 2-1. a) vue de dessus d'une expérience classique de diffusion simple de la lumière. b) agrandissement de la vue du volume diffusant, montrant les faisceaux diffusés à l'origine O par le volume dV . c) représentation des vecteurs de propagation (\vec{k}_I pour la lumière incidente et \vec{k}_S pour la lumière diffusée) et du vecteur de diffusion \vec{q} .

2.2.2 Le champ électrique diffusé

Lorsqu'une onde électromagnétique traverse la matière, elle est susceptible d'interagir avec les électrons du matériau. Cette interaction est assez bien décrite si l'on considère que chaque volume élémentaire du matériau se comporte alors comme une source secondaire d'émission d'onde électromagnétique. Dans une expérience de diffusion simple de la lumière, la lumière ainsi diffusée est collectée par un détecteur placé dans le plan de diffusion et faisant un angle θ par rapport au faisceau incident.

Ce détecteur est généralement situé à une distance R très supérieure aux dimensions du volume diffusant de l'échantillon ce qui implique des phénomènes de diffraction de Fraunhofer [1] plutôt que de Fresnel (Figure 1.1).

Pour simplifier le problème, nous faisons un certain nombre d'hypothèses:

- Seule la lumière diffusée avec la même polarisation que celle de la lumière incidente est prise en compte. Dans ce contexte, le milieu est optiquement isotrope et donc sa constante diélectrique est scalaire.
- La diffusion est faible :
- La diffusion multiple est négligeable.
- Le faisceau incident n'est pas modifié significativement au cours de la propagation dans l'échantillon
- Le processus de diffusion est quasi-élastique, c'est-à-dire : $k_s = k_i = k = 2\pi / \lambda$

L'amplitude du champ électrique diffusé $E_s(\vec{R}, t)$ sur un détecteur placé à une distance R , s'écrit :

$$E_s(\vec{R}, t) = -\frac{k^2 E_0}{4\pi R} \int_V \frac{\epsilon(\vec{r}, t) - \epsilon_0}{\epsilon_0} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \quad 2-2$$

Avec $\epsilon(\vec{r}, t)$ la constante diélectrique du milieu pour une position \vec{r} et un temps t , ϵ_0 est la constante diélectrique moyenne du milieu, V est le volume de diffusion et \vec{q} est le vecteur de diffusion tel que :

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i, q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad 2-3$$

Dans la suite, nous nous intéressons au cas simple où la diffusion de la lumière est due à N particules sphériques identiques suspendues dans un solvant. Le centre de masse au temps t de la particule j est représenté par le vecteur position $\vec{R}_j(t)$ et la position relative de l'élément de volume dV_j dans la particule j par rapport à son centre de masse par \vec{r}_j donc $dV_j = d^3 r_j$.

Dans ce cas-là, l'amplitude du champ électrique diffusé est donnée par :

$$E_s(\vec{R}, t) = -E_0 \frac{e^{i(kR - \omega t)}}{R} b(\vec{q}) \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)} \quad 2-4$$

Où : $b(\vec{q})$ est la longueur de diffusion.

Le champ électrique total diffusé est la somme des champs diffusés des particules individuelles. Ces derniers sont donnés par le produit entre la longueur de diffusion, déterminée par la distribution du matériau à l'intérieur de la particule, et le facteur de phase $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)}$, calculé à partir de la position instantanée de la particule dans l'échantillon. De plus si les particules bougent de sorte à faire varier uniformément $\vec{q} \cdot \vec{r}$ entre 0 et 2π , alors la moyenne du champ électrique total s'annule.

2.2.3 L'intensité du champ diffusé

Expérimentalement, c'est l'intensité diffusée $I(\vec{q}, t)$ qui est mesurée. Cette quantité, associée au champ par la relation $I(\vec{q}, t) = |E(\vec{q}, t)|^2$, est donc la plus couramment étudiée. \vec{R} est remplacé par \vec{q} puisque ces deux vecteurs sont équivalents si \vec{R} et \vec{k}_s sont colinéaires.

L'expression de l'intensité instantanée diffusée s'écrit :

$$I_s(\vec{q}, t) = \frac{E_0^2}{R^2} b(\vec{q}) b^*(\vec{q}) \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{-i\vec{q}(\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t))} \quad 2-5$$

Soit :

$$I_s(\vec{q}, t) \propto \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{-i\vec{q}(\vec{R}_j(t) - \vec{R}_k(t))} \quad 2-6$$

2.3 Diffusion dynamique de la lumière classique

Considérons maintenant que la suspension diluée de N particules sphériques précédemment décrite est soumise au mouvement brownien. La détection de la lumière se fait par un seul capteur tel une photodiode ou un photomultiplicateur. La diffusion dynamique de la lumière s'intéresse aux fluctuations du champ électrique diffusé E_s et donc, d'après l'expression (1.4) aux fluctuations du facteur de phase $e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)}$. Conceptuellement, ce facteur peut être schématisé par un vecteur unitaire dans le plan complexe faisant un angle $\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)$ avec l'axe des réels (voir la Figure 2-2). Si les particules sont arbitrairement distribuées dans l'échantillon, les phases $\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)$ sont uniformément réparties entre 0 et 2π . Le champ total diffusé $E_s(\vec{q}, t)$ qui est la somme des vecteurs individuels peut donc être représenté schématiquement par une marche aléatoire à deux dimensions de N vecteurs. Comme les particules sont soumises au mouvement Brownien, $E_s(\vec{q}, t)$ évolue aussi de manière aléatoire: $E_s(\vec{q}, t)$ au temps t est différent de $E_s(\vec{q}, t + \tau)$ au temps $t + \tau$. Pour des petits retards τ , les angles sont très peu modifiés, donc $E_s(\vec{q}, t)$ et $E_s(\vec{q}, t + \tau)$ sont fortement corrélés.

En revanche, sur des temps tels que les angles changent d'environ 2π (soit une particule se déplace d'une distance $\vec{R}_j(t + \tau) - \vec{R}_j(t) \approx 2\pi / \vec{q}$), les fluctuations du champ total diffusé deviennent complètement décorréliées. La DLS permet donc de sonder la dynamique sur des échelles spatiales de l'ordre de $1/q$, c'est-à-dire entre la fraction de micromètre et la centaine de micromètres.

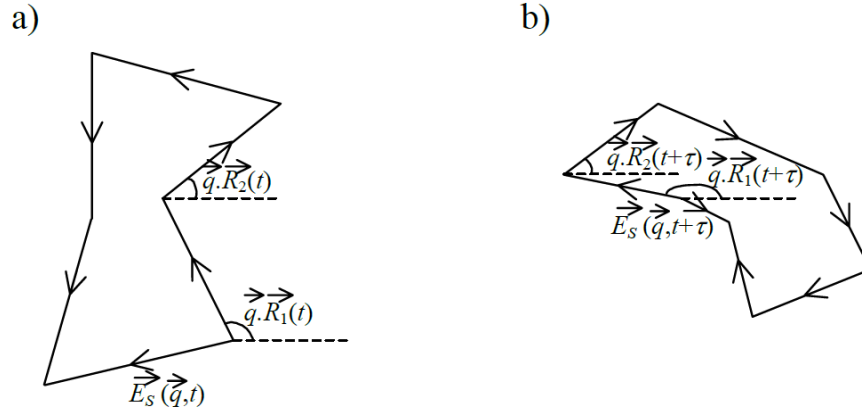


Figure 2-2. a) représentation dans le plan complexe du champ électrique diffusé $\vec{E}_s(\vec{q}, t)$ par six particules aux positions $\vec{R}_j(t)$. Ce champ est la somme vectorielle des champs électriques diffusés par les particules individuelles. b) champ électrique diffusé $\vec{E}_s(\vec{q}, t + \tau)$ lorsque les particules ont bougé aux nouvelles positions $\vec{R}_j(t + \tau)$.

2.3.1 La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée de l'intensité diffusée

La quantité mesurée dans une expérience de DLS est la fonction d'autocorrélation temporelle des fluctuations de l'intensité diffusée :

$$\langle I_s(\vec{q}, t) I_s(\vec{q}, t + \tau) \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I_s(\vec{q}, t) I_s(\vec{q}, t + \tau) dt \quad 2-7$$

Le signal $I_s(\vec{q}, t)$ est comparé avec une version retardée de lui-même $I_s(\vec{q}, t + \tau)$ pour tous les temps t et pour une série de retards τ .

A retard nul, l'équation (1.7) se réduit à :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I_s(\vec{q}, t) I_s(\vec{q}, t + \tau) \rangle = \langle I_s^2(\vec{q}, t) \rangle \quad 2-8$$

Pour des retards bien plus grands que le temps τ_c typique des fluctuations de l'intensité, $I_s(\vec{q}, t)$ et $I_s(\vec{q}, t + \tau)$ ne sont pas corrélés et on a :

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I_s(\vec{q}, t) I_s(\vec{q}, t + \tau) \rangle = \langle I_s(\vec{q}, t) \rangle^2 \quad 2-9$$

Par conséquent, la fonction de corrélation d'intensité décroît de l'intensité carrée moyenne pour des petits retards jusqu'à sa moyenne au carré pour des grands retards.

Très souvent la fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité diffusée est normalisée. On la note $g_2(\vec{q}, \tau)$.

$$g_2(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I_s(\vec{q}, t) I_s(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle I_s(\vec{q}, t) \rangle^2} \quad 2-10$$

Avec :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} g_2(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I_s^2(\vec{q}, t) \rangle}{\langle I_s(\vec{q}, t) \rangle^2} \quad 2-11$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} g_2(\vec{q}, \tau) = 1 \quad 2-12$$

La valeur de $\frac{\langle I_s^2(\vec{q}, t) \rangle}{\langle I_s(\vec{q}, t) \rangle^2}$ est liée à la taille du détecteur et d'un speckle. Si la dimension du détecteur est très inférieure à celle d'un speckle alors $\frac{\langle I_s^2(\vec{q}, t) \rangle}{\langle I_s(\vec{q}, t) \rangle^2} = 2$ [2].

2.3.2 La fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du champ électrique diffusé

Étant donné que $I_s(\vec{q}, t)$ est le module au carré du champ électrique diffusé $E_s(\vec{q}, t)$, il est également possible d'établir une relation entre la fonction d'autocorrélation temporelle normalisée de l'intensité diffusée $g_2(\vec{q}, \tau)$, et la fonction d'autocorrélation temporelle normalisée du champ électrique diffusé $g_1(\vec{q}, \tau)$. Le calcul de cette quantité est important car c'est elle qui donne la dynamique du milieu étudié.

On définit :

$$g_1(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle E_s(\vec{q}, t) E_s^*(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle I_s(\vec{q}, t) \rangle^2} \quad 2-13$$

De telle sorte que :

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} g_1(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I_s(\vec{q}, t) \rangle}{\langle I_s(\vec{q}, t) \rangle} = 1 \quad 2-14$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} g_1(\vec{q}, \tau) = 0 \quad 2-15$$

2.3.3 La relation de Siegert

C'est la relation qui relie la fonction de corrélation temporelle normalisée de l'intensité diffusée à la fonction de corrélation temporelle normalisée du champ électrique diffusé :

$$g_2(\vec{q}, \tau) = 1 + [g_1(\vec{q}, \tau)]^2 \quad 2-16$$

Cette relation [2], [3], reflète les propriétés de factorisation des fonctions de corrélation de variables Gaussiennes complexes. Bien qu'elle soit obtenue pour une suspension diluée de sphères identiques, elle s'applique pour n'importe quel diffuseur ayant des corrélations spatiales très inférieures aux dimensions linéaires du volume diffusant. Le volume diffusant contient alors un grand nombre de volumes de corrélation (volumes à l'intérieur desquels les positions des particules sont corrélées) jouant le rôle de particules indépendantes. Cette expression s'applique dans le cas où le détecteur intercepte un seul speckle. Si ce dernier en contient plusieurs alors l'expression (1.16) devient :

$$g_2(\vec{q}, \tau) = 1 + \beta [g_1(\vec{q}, \tau)]^2 \quad 2-17$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} g_2(\vec{q}, \tau) = 1 + \beta \quad 2-18$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} g_2(\vec{q}, \tau) = 1 \quad 2-19$$

$\beta \leq 1$ est le facteur de cohérence spatiale sur le détecteur et il est lié au ratio de l'aire du détecteur sur l'aire d'un speckle [2].

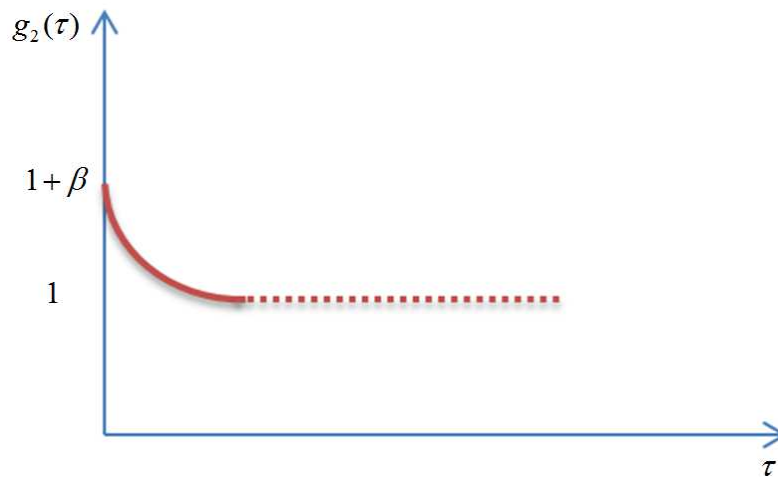


Figure 2-3. Représentation schématique de la décroissance de la fonction de corrélation d'intensité.

2.3.3.1 La fonction d'appareil

C'est la quantité qui relie la fonction d'autocorrélation d'intensité à la fonction d'autocorrélation des champs électriques dans la relation de Siegert notée β . Elle est comprise entre 0 et 1 et sa valeur dépend de deux paramètres : la polarisation du laser et l'ouverture du capteur. $\tau \quad g_2(\tau)$

On cherche dans l'idéal à avoir $\beta = 1$. Pour cela il faut veiller à ce que la taille des speckles soit la plus grande possible en fermant le diaphragme.

L'estimation de la valeur de la fonction d'appareil a un rôle primordial pour les calculs qui suivent. Pour l'obtenir, il existe deux méthodes :

La première consiste à mesurer la fonction de corrélation d'intensité d'un verre qui présente une forte rugosité. Celle-ci est constante et a pour valeur $1 + \beta$.

La seconde passe par l'utilisation d'une solution diluée d'eau ultrapure contenant des particules de polystyrène calibrées de taille inférieure à $1\mu\text{m}$. La fonction de corrélation d'intensité $g_2(0) = 1 + \beta$ alors que la fonction de corrélation du champ électrique $g_1(0) = 1$. Il est nécessaire d'extrapoler à zéro la fonction de corrélation d'intensité pour accéder à $g_2(0)$.

2.3.4 Les speckles

La figure de speckles est une répartition aléatoire d'intensité résultant des interférences constructives et destructives dans le champ d'observation du champ électrique diffusé par les particules (Figure 2-4). L'utilisation d'une lumière de grande longueur de cohérence est nécessaire dans cette technique. Elle permet de transformer la modulation de phase en une modulation d'intensité et la cohérence entre les ondes émergeant du milieu est vérifiée quel que soit la longueur du parcours à l'intérieur du milieu diffusant.

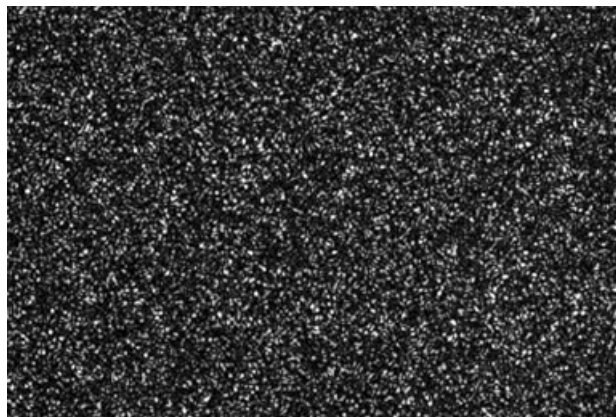


Figure 2-4. Image d'une figure de speckles obtenue sur une solution Brownienne.

2.3.4.1 Propriétés d'un speckle

Nous allons résumer ici les principales propriétés d'un speckle, mais pour une description plus complète, nous recommandons les articles de Goodman [2], [4].

- La taille moyenne d'un speckle est dépendante de la géométrie considérée. Dans le cas des speckles objectifs (projection directe sur un écran), la taille du grain est de $1.22\lambda L/D$, où D est le diamètre de la pupille de sortie, L est la distance de cette pupille au plan d'observation.
- La distribution d'intensité d'une figure de speckle suit une loi exponentielle décroissante. Cela implique en particulier que la moyenne de l'intensité \bar{I} est égale à son écart-type σ_I . Le contraste d'une figure de speckle est donc unitaire $C = \sigma_I / \bar{I} = 1$. Cependant un certain nombre de facteurs peuvent diminuer ce contraste. Cette diminution résulte d'une superposition incohérente de plusieurs figures de speckle, qu'il s'agisse d'une superposition spatiale ou temporelle. Ce ne sont plus les amplitudes mais les intensités qui s'additionnent en chaque point. Des grains sombres sont donc moyennés avec des grains brillants.
- **Un mauvais échantillonnage de la figure de speckle:** si le détecteur utilisé a une taille plus grande que la taille d'un grain de speckle. Dans ce cas, le détecteur intègre spatialement plusieurs grains. La distribution d'intensité ne suit plus alors une loi exponentielle décroissante mais une loi qui se rapproche d'une gaussienne à mesure que le nombre de grains de speckle par détecteur augmente. Cela est expliqué par le fait que lorsque on additionne N variables aléatoires de même distribution, le résultat est une Gaussienne quand N tend vers l'infini (théorème de la limite centrale).
- **La superposition spatiale incohérente :** la superposition spatiale incohérente de N figures de speckle chacune parfaitement contrastée réduit le contraste d'un facteur \sqrt{N} . Cela provient du fait que lorsque on additionne N variables aléatoires réelles, indépendantes, et de même distribution (moyenne m et écart-type σ), le résultat est une variable aléatoire de valeur moyenne $N.m$ et d'écart type $\sqrt{N}.\sigma$. C'est notamment le cas si la source utilisée est un laser multi-mode dont les différents modes sont suffisamment éloignés en fréquence. Ce phénomène est aussi observé si on utilise une lumière non polarisée. La lumière peut se décomposer en deux polarisations incohérentes qui vont créer deux figures de speckle superposées réduisant le contraste d'un facteur $\sqrt{2}$.
- **La décorrélation temporelle du speckle :** si l'objet réflecteur ou si l'échantillon traversé subit des mouvements sur une échelle temporelle inférieure au temps d'intégration du détecteur, celui-ci intègre temporellement des figures de speckle différentes. Il s'agit cette fois d'une superposition temporelle de figures de speckle incohérentes qui fait diminuer le contraste.

En pratique

La diffusion dynamique de la lumière est une diffusion quasi-élastique basée sur l'analyse de l'interaction entre un photon et une particule subissant un mouvement Brownien. Un laser est focalisé à l'aide de lentilles sur un échantillon dilué ou peu diffusant placé au centre d'un goniomètre. La détection des fluctuations temporelles d'intensité est assurée par un photomultiplicateur placé à un angle θ variant entre 0° et 150° avec l'axe du vecteur d'onde incident.

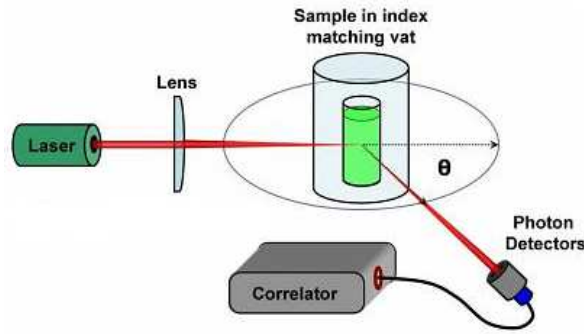


Figure 2-5. Schéma d'une DLS classique [http://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic_light_scattering_dls/].

Le signal enregistré par le détecteur est corrélé à l'aide d'un corrélateur et la fonction d'autocorrélation d'intensité se calcule selon la formule suivante:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad 2-20$$

Où : $\langle . \rangle$ est la moyenne temporelle d'intensité

Comme la fonction de corrélation du champ électrique décroît de manière exponentielle selon :

$$g_1(\tau) = e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \quad 2-21$$

avec : $\tau_c = \frac{1}{Dq^2}$ le temps caractéristique et D est le coefficient de diffusion, alors :

$$g_2(\tau) - 1 = \beta e^{-2Dq^2\tau} \quad 2-22$$

D'après la sous-section [2.4], on a :

$$D = \frac{\langle \Delta r^2(\tau) \rangle}{6\tau} \quad 2-23$$

Par conséquent :

$$g_2(\tau) - 1 = \beta e^{\frac{-\langle \Delta r^2(\tau) \rangle}{3} q^2} \quad 2-24$$

2.4 Mouvement Brownien

C'est le mouvement aléatoire de particules solides de taille nanométrique (généralement inférieur à 1µm) dans un fluide, mouvement provoqué par l'agitation thermique. Il s'agit de la collision entre les molécules de fluides et les particules en suspension. Chaque particule se déplace en ligne droite à vitesse constante entre deux chocs successifs et le mouvement s'accélère quand elle rencontre une molécule de fluide ou une paroi.

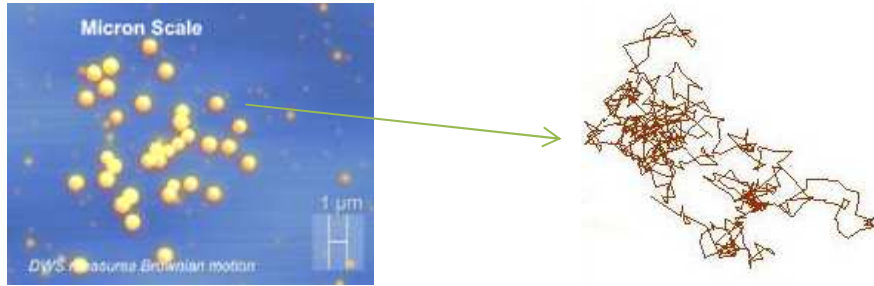


Figure 2-6. Mouvement brownien d'une particule [<http://www.formulaction.com/technologie-dws.html>].

L'énergie cinétique de chaque particule est évaluée à $3k_bT/2$ [5].

Pour ce mouvement, c'est le déplacement carré moyen qui est proportionnel au temps, selon la relation de Stokes-Einstein :

L'application de l'équation fondamentale de la dynamique sur une particule seule dans un liquide permet de trouver la formule du déplacement carré moyen (équation de Langevin dans un milieu dilué) :

$$m \frac{\partial \vec{v}(\tau)}{\partial \tau} + \gamma \vec{v}(\tau) + \vec{F}(\tau) = 0 \quad 2-25$$

Où: m la masse de la particule, $\vec{v}(\tau)$ est le vecteur vitesse, γ est le coefficient de friction et $\vec{F}(\tau)$ représente les forces Browniennes.

Sachant que $\vec{v}(\tau) = \frac{\partial \vec{x}(\tau)}{\partial \tau}$, l'équation peut s'écrire :

$$m \frac{\partial^2 \vec{x}(\tau)}{\partial \tau^2} + \gamma \frac{\partial \vec{x}(\tau)}{\partial \tau} + \vec{F}(\tau) = 0 \quad 2-26$$

La résolution de cette équation permet finalement d'écrire :

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \langle x^2(\tau) \rangle = 6D\tau \quad 2-27$$

où: D est le coefficient de diffusion, donné par la relation Stokes-Einstein

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R} \quad 2-28$$

avec : k_b est la constante de Boltzmann, T : la température du fluide, η : sa viscosité dynamique et R le rayon hydrodynamique des particules.

2.5 Diffusion dynamique de la lumière par multispeckle

A la différence d'une mesure de DLS classique où un seul capteur collecte la lumière diffusée dans une zone de cohérence unique, la DLS par multispeckle utilise une matrice de capteurs, dont chacun peut être considéré comme un détecteur indépendant. Pour réduire le bruit dans le signal dans un essai de DLS classique, il est nécessaire d'acquérir l'intensité diffusée sur un intervalle de temps très grand : de l'ordre de 10^3 à 10^4 [6] fois le temps caractéristique de relaxation du système τ_α . L'utilisation d'un capteur matriciel positionné à un angle θ permet de détecter les différents speckles en même temps et l'acquisition peut se faire en temps réel [7]–[10]. De cette façon une fonction de corrélation pour chaque pixel est obtenue. Grâce à l'indépendance statistique entre les fonctions de corrélations de chaque pixel, on peut effectuer une moyenne spatiale pour calculer $g_1(\tau)$ à partir de l'intensité capturée dans les images acquises. Le grand nombre de speckles permet de réduire considérablement le temps de l'expérience. Cette technique est appelée la diffusion dynamique de la lumière par multispeckle.

Cette technique présente quelques limites. Il n'est pas possible d'étudier les échantillons peu diffusants, comme il est possible de faire avec la DLS classique puisque les capteurs matriciels sont jusqu'à présent moins sensibles que les photomultiplicateurs [9].

Deuxièmement, le plus petit τ est déterminé par le temps d'exposition utilisé dans l'expérimentation et par la vitesse d'acquisition de la camera. Il est difficile d'enregistrer avec $\tau < 1ms$, comparé à 20 ns atteint dans une DLS classique. Finalement le bruit électronique est plus important pour un capteur matriciel que pour un photomultiplicateur.

Les images acquises dans une DLS multispeckle peuvent être analysées en utilisant la technique de corrélation résolue en temps (TRC) [11], [12], une technique qui caractérise non seulement la dynamique moyenne, mais aussi ses fluctuations temporelles. Comme expliqué auparavant, avec la technique multispeckles les images sont acquises à intervalles de temps régulier. Si l'échantillon a une dynamique, le speckle change d'une image à la suivante et ce changement est quantifié à l'aide de la fonction de corrélation normalisée (FCN).

Avant d'expliquer comment cette fonction de corrélation doit être calculée, on peut remarquer qu'il n'est peut-être pas nécessaire, voir erroné, d'analyser l'ensemble des images acquises pour obtenir la fonction de corrélation. Différentes régions dans une image peuvent contenir des informations différentes. Par exemple les taches visibles dans une région peuvent être produites par la lumière diffusée à un angle spécifique. En conséquence, on doit analyser les différentes régions séparément pour détecter une éventuelle dépendance par rapport au vecteur d'onde de la fonction de corrélation.

Les images sont donc divisées en différentes régions appelées région d'intérêt (ROI) dont chacune est analysée indépendamment. La corrélation d'intensité pour un ROI donné pour plusieurs images est:

$$G_1(t, \tau) = \frac{\langle I_p(t)I_p(t+\tau) \rangle_{p \in ROI}}{\langle I_p(t) \rangle_{p \in ROI} \langle I_p(t+\tau) \rangle_{p \in ROI}} - 1 \quad 2-29$$

où : $\langle I_p(t) \rangle = \langle S_p(t) \rangle - \langle S_p^{EB}(t) \rangle$ est l'intensité du pixel p donnée par le signal $S_p(t)$ acquis par la camera CCD à l'instant t dans lequel l'arrière-plan électrique $S_p^{EB}(t)$ est soustrait et $\langle \dots \rangle_{p \in ROI}$ indique une moyenne sur tous les pixels du ROI. Le signal en l'absence de lumière S_p^{EB} (Dark) détecté par la camera CCD doit être acquis avant de démarrer les mesures sur l'échantillon.

$G_1(t, \tau)$ est fonction de t et τ , et selon l'information à laquelle on s'intéresse, elle peut être tracée en fonction de t pour un τ donné, et dans ce cas on a le degré de corrélation qu'on note $C_1(t, \tau)$, ou en fonction de τ pour un t donné, et dans ce cas on a la fonction de corrélation $g_2(\tau) - 1$.

La caractéristique importante de la technique TRC est que la fonction de corrélation d'intensité n'est pas en moyenne dans le temps, de telle sorte que la signature de la dynamique temporelle hétérogène ou des événements de réarrangement individuel reste visible.

La normalisation dans l'équation [1-29] est nécessaire pour garantir que la fonction $G_1(t, \tau)$ ne soit pas affectée, par exemple, par les fluctuations de la puissance du laser au cours de la mesure. Une autre source de biais provient du bruit statistique. La raison est liée au nombre limité de zones de cohérences analysées pour obtenir $G_1(t, \tau)$. Ces fluctuations sont des petites fluctuations aléatoires autour de la valeur de la fonction moyenne et sont donc facilement identifiables. Ce type de bruit est toujours présent, mais il peut être réduit en augmentant la taille du ROI, lorsque cela est possible.

2.6 Diffusion multiple de la lumière

La diffusion multiple de la lumière survient lorsque le trajet optique devient non négligeable par rapport à la distance moyenne entre événement de diffusion de la lumière. Pour ces échantillons et contrairement aux matériaux transparents, le photon subit plusieurs événements diffusifs avant d'être détecté. En conséquence l'information sur le vecteur d'onde initial est perdue ce qui entraîne qu'il n'est plus possible d'imager une zone spécifique d'un matériau pour l'étudier. La diffusion multiple force donc une étude globale des propriétés microscopiques du matériau. De plus la théorie de diffusion de la lumière développée ci-dessus n'est plus valable, et d'autres théories sont nécessaires. On peut noter ici qu'il existe des théories et méthodes pour extraire des informations sur le matériau sondé à partir de cette lumière diffusée. La méthode la plus connue est la Spectroscopie en diffusion multiple de la lumière (En Anglais : DWS Diffusing Wave Spectroscopy) [13] [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23]. Cette méthode sonde les matériaux sur des échelles de longueur encore plus petites (de l'ordre de 1 nm) que les techniques de diffusion simple de la lumière.

Pour ces raisons, le système que nous allons développer nécessite une diffusion simple.

2.7 Microrhéologie

On a vu précédemment que, pour une suspension de particules Browniennes dans un fluide Newtonien, il existe une relation entre la fonction de corrélation d'intensité, le déplacement carré moyen, la viscosité du milieu suspendant et la taille des particules :

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \frac{k_b T}{\pi \eta R} \tau \quad 2-30$$

De façon purement intuitive, cette relation peut se généraliser dans l'espace de Fourier [24], [25]

$$\langle \Delta r^{*2}(\omega) \rangle = \frac{k_b T}{\pi \omega \eta^*(\omega) R} \quad 2-31$$

Où $\eta^*(\omega)$ est maintenant la viscosité complexe.

La Figure 2-7 présente la relation entre la forme du déplacement quadratique moyen et les propriétés rhéologiques du matériau.

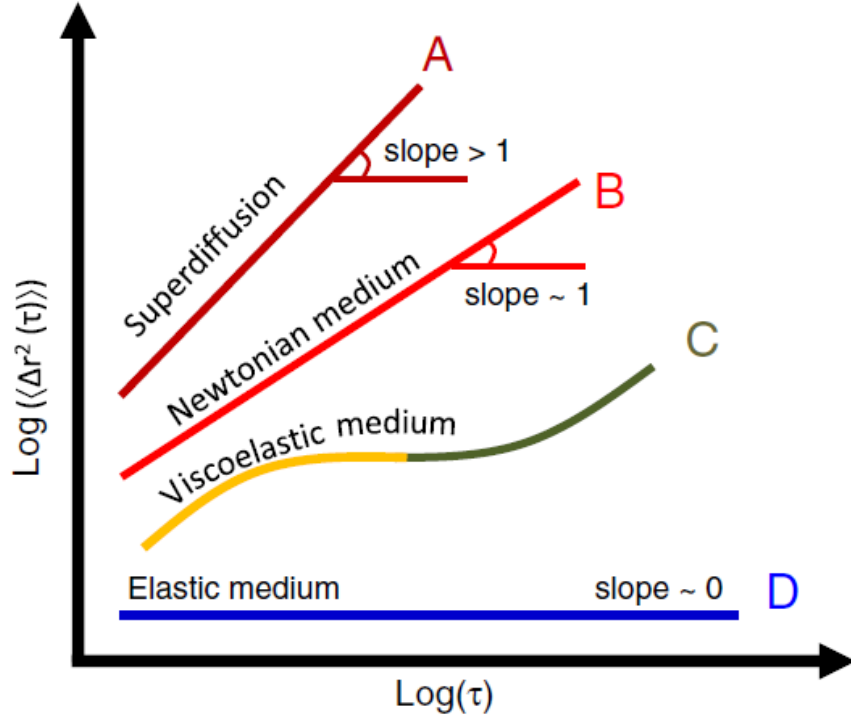


Figure 2-7. Les courbes typiques du déplacement carré moyen en fonction du retard de microsphères dans trois milieux différents : (A) mouvement superdiffusif, $p > 1$; (B) fluide newtonien, $p = 1$; (C) milieu viscoélastique, $0 < p < 1$; (D) milieu élastique, $p = 0$.

2.7.1 Cas d'un solide élastique

Les sondes sont immobiles et le déplacement carré moyen est constant en fonction du temps $\langle \Delta r_e^2(\tau) \rangle = \text{cst}$. On appelle cela un plateau élastique. En utilisant l'équipartition de l'énergie, c'est-à-dire en égalant l'énergie thermique $k_b T$ avec l'énergie élastique de chaque sonde $\frac{1}{2} \kappa \langle \Delta r_e^2(\tau) \rangle$, on trouve: $\kappa \approx \frac{k_b T}{\langle \Delta r_e^2(\tau) \rangle}$.

où la raideur κ qui caractérise l'élasticité est moyennée autour des sondes. Le module élastique $G'(\omega)$ du matériau solide s'exprime $G'(\omega) \approx \frac{k_b T}{\langle \Delta r_e^2(\tau) \rangle R}$, avec R le rayon des sondes.

2.7.2 Cas d'un fluide complexe

La dépendance du module viscoélastique complexe $G^*(\omega)$ en fonction de la fréquence est obtenue par la relation de Stokes-Einstein généralisée [24], [25]:

$$G^*(\omega) = \frac{k_b T}{\pi R i \omega \langle \Delta r^{*2}(\tau) \rangle} \quad 2-32$$

Les limites de cette méthode sont liées aux erreurs induites par l'introduction des transformées numériques des données.

Mason et al [26], [27], ont développé une méthode pour déterminer le module complexe algébriquement, en utilisant une loi de puissance locale pour décrire le déplacement carré moyen des particules dans un fluide complexe. La loi de comportement est donc déterminée à partir de la dérivée logarithmique du déplacement carré moyen par rapport au temps :

$$\alpha(\omega) = \left. \frac{\partial(\log \langle \Delta r^2(\tau) \rangle)}{\partial(\log \tau)} \right|_{\tau=1/\omega} \quad 2-33$$

Cette dernière est égale à 1 pour un fluide newtonien, 0 pour un fluide élastique et comprise entre 0 et 1 pour un fluide complexe.

En supposant qu'il existe une loi locale de puissance du déplacement carré moyen, les modules élastiques et visqueux s'expriment par:

$$G'(\omega) = G(\omega) \cos\left(\pi \frac{\alpha(\omega)}{2}\right) \quad 2-34$$

$$G''(\omega) = G(\omega) \sin\left(\pi \frac{\alpha(\omega)}{2}\right) \quad 2-35$$

avec :

$$G(\omega) = \frac{k_b T}{\pi R \langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma(1 + \alpha(\omega))} \quad 2-36$$

Avec : $\langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle$ la magnitude du $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ évaluée à $\tau=1/\omega$ et Γ la fonction gamma qui est le résultat de la transformée de Fourier de la loi de comportement en puissance du

déplacement carré moyen. Cette fonction doit être choisie de façon à satisfaire les relations de Kramers-Kronig.

Ce système simple à utiliser peut conduire à des erreurs lorsque le déplacement carré moyen est fortement courbé. Il se trouve que cette région présente un intérêt particulier car elle se produit quand G' et G'' sont identiques. Ce qui correspond au temps de relaxation de fluide. De plus, l'estimation algébrique du plus petit des deux modules peut conduire à une erreur de facteur 2 aux extrémités de la gamme des fréquences.

Pour s'affranchir de ce problème, Crocker et al [28] et Dasgupta et al [29] ont modifié les équations (1.28, 1.29 et 1.30) en incluant la dérivée logarithmique seconde du déplacement carré moyen. Cette approche permet d'effectuer un calcul plus précis dans les zones de grande courbure et d'améliorer les résultats du module le plus faible. Néanmoins cette méthode est sensible aux ondulations de grande longueur d'onde. Ainsi, les équations modifiées s'écrivent :

$$G'(\omega) = G(\omega) \frac{1}{1 + \beta'(\omega)} \cos\left(\pi \frac{\alpha'(\omega)}{2} - \beta'(\omega)\alpha'(\omega)(\pi/2 - 1)\right) \quad 2-37$$

$$G''(\omega) = G(\omega) \frac{1}{1 + \beta'(\omega)} \sin\left(\pi \frac{\alpha'(\omega)}{2} - \beta'(\omega)(1 - \alpha'(\omega))(\pi/2 - 1)\right) \quad 2-38$$

Avec :

$$G(\omega) = \frac{k_b T}{\pi R < \Delta r^2 (1/\omega) > \Gamma(1 + \alpha(\omega))(1 + \beta(\omega)/2)} \quad 2-39$$

Où : $\beta(\omega)$ la dérivée logarithmique seconde du déplacement carré moyen, $\alpha'(\omega)$ et $\beta'(\omega)$ sont consécutivement les dérivées logarithmiques locales première et seconde de $G(\omega)$.

Pour s'assurer de la fiabilité des formules (2-37, 2-38 et 2-39), il est nécessaire de faire un test avec les données simulées sous la forme de :

$$G^*(\omega) = (i\omega)^a + (i\omega)^b \quad 2-40$$

Avec : a et b des nombres réels comprises entre 0 et 1 par pas de 0.05.

2.8 Conclusions

Une expérience de diffusion dynamique de la lumière est une expérience adaptée à l'étude de la dynamique microscopique des matériaux transparents ou très peu turbides. Selon

le détecteur utilisé, on parle soit de la diffusion de la lumière classique ou bien de la technique multispeckle. La première utilise une photodiode et elle est adaptée à l'étude des matériaux ergodiques de dynamiques rapides. La deuxième utilise un détecteur matriciel (caméra CCD ou CMOS) et est adaptée à l'étude des matériaux non ergodiques présentant une dynamique lente. La dynamique du milieu est sondée en calculant la fonction de corrélation d'intensité qui dépend du vecteur d'onde. Il est intéressant de noter que cette technique de diffusion de la lumière peut permettre de remonter aux propriétés viscoélastiques microscopiques d'un matériau, sur une gamme de fréquence bien plus large que celle des rhéomètres, dans le domaine linéaire.

Références

- [1] P. N. Pusey, « Introduction to scattering experiments. Neutrons, X-rays and light: Scattering methods applied to soft condensed matter », *N.-Holl. Delta Ser.*, 2002.
- [2] J. W. Goodman, « Statistical properties of laser speckle patterns », in *Laser Speckle and Related Phenomena*, Springer Berlin Heidelberg, 1975, p. 9-75.
- [3] S. B. Ross-Murphy, « Dynamic Light Scattering. B. J. Berne and R. Pecora, John Wiley, New York, 1976, pp. 376. Price £16.50 », *Br. Polym. J.*, vol. 9, n° 2, p. 177-177, 1977.
- [4] J. W. Goodman, « Some fundamental properties of speckle », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 66, n° 11, p. 1145-1150, nov. 1976.
- [5] W. B. Russel, D. A. Saville, et W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*, 1 vol. Cambridge, Royaume-Uni: Cambridge university press, 1989.
- [6] A. P. Y. Wong et P. Wiltzius, « Dynamic light scattering with a CCD camera », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, n° 9, p. 2547, 1993.
- [7] L. Cipelletti et D. A. Weitz, « Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 70, n° 8, p. 3214-3221, 1999.
- [8] E. Bartsch, V. Frenz, J. Baschnagel, W. Schärtl, et H. Sillescu, « The glass transition dynamics of polymer micronetwork colloids. A mode coupling analysis », *J. Chem. Phys.*, vol. 106, n° 9, p. 3743, 1997.
- [9] V. Viasnoff, F. Lequeux, et D. J. Pine, « Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 73, n° 6, p. 2336, 2002.
- [10] S. Kirsch, V. Frenz, W. Schärtl, E. Bartsch, et H. Sillescu, « Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes », *J. Chem. Phys.*, vol. 104, n° 4, p. 1758, 1996.
- [11] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, et L. Cipelletti, « Time Resolved Correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics », arXiv e-print cond-mat/0508047, août 2005.
- [12] L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D. A. Weitz, E. E. Pashkovski, et M. Johansson, « Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter », *Faraday Discuss.*, vol. 123, p. 237-251, janv. 2003.
- [13] H. C. Hulst et H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*. Courier Corporation, 1957.
- [14] L. F. Rojas-Ochoa, S. Romer, F. Scheffold, et P. Schurtenberger, « Diffusing wave spectroscopy and small-angle neutron scattering from concentrated colloidal suspensions », *Phys. Rev. E*, vol. 65, n° 5, p. 051403, mai 2002.
- [15] C. Balu, M. Delsanti, P. Guenoun, F. Monti, et M. Cloitre, « Colloidal Phase Separation of Concentrated PNIPAm Solutions », *Langmuir*, vol. 23, n° 5, p. 2404-2407, févr. 2007.
- [16] P. D. Kaplan, A. D. Dinsmore, A. G. Yodh, et D. J. Pine, « Diffuse-transmission spectroscopy: A structural probe of opaque colloidal mixtures », *Phys. Rev. E*, vol. 50, n° 6, p. 4827-4835, déc. 1994.
- [17] M. U. Vera et D. J. Durian, « Angular distribution of diffusely transmitted light », *Phys. Rev. E*, vol. 53, n° 4, p. 3215-3224, avr. 1996.

- [18] D. J. Pine, D. A. Weitz, J. X. Zhu, et E. Herbolzheimer, « Diffusing-wave spectroscopy: dynamic light scattering in the multiple scattering limit », *J. Phys.*, vol. 51, n° 18, p. 2101–2127, 1990.
- [19] D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin, et E. Herbolzheimer, « Diffusing wave spectroscopy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, n° 12, p. 1134–1137, mars 1988.
- [20] M. J. Stephen, « Temporal fluctuations in wave propagation in random media », *Phys. Rev. B*, vol. 37, n° 1, p. 1–5, janv. 1988.
- [21] H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*. 1959.
- [22] G. Maret et P. E. Wolf, « Multiple light scattering from disordered media. The effect of brownian motion of scatterers », *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 65, n° 4, p. 409–413, déc. 1987.
- [23] M. Rosenbluh, M. Hoshen, I. Freund, et M. Kaveh, « Time evolution of universal optical fluctuations », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, n° 26, p. 2754–2757, juin 1987.
- [24] T. G. Mason et D. A. Weitz, « Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, n° 7, p. 1250–1253, févr. 1995.
- [25] T. G. Mason, H. Gang, et D. A. Weitz, *Rheology of complex fluids measured by dynamic light scattering*. 1996.
- [26] T. G. Mason, « Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes–Einstein equation », *Rheol. Acta*, vol. 39, n° 4, p. 371–378, août 2000.
- [27] T. G. Mason, K. Ganesan, J. H. van Zanten, D. Wirtz, et S. C. Kuo, « Particle Tracking Microrheology of Complex Fluids », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 17, p. 3282–3285, oct. 1997.
- [28] J. C. Crocker, M. T. Valentine, E. R. Weeks, T. Gisler, P. D. Kaplan, A. G. Yodh, et D. A. Weitz, « Two-point microrheology of inhomogeneous soft materials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 4, p. 888, 2000.
- [29] B. R. Dasgupta, S.-Y. Tee, J. C. Crocker, B. J. Frisken, et D. A. Weitz, « Microrheology of polyethylene oxide using diffusing wave spectroscopy and single scattering », *Phys. Rev. E*, vol. 65, n° 5, p. 051505, mai 2002.

Chapitre 3

3 Système d'imagerie de speckles résolue spatialement et temporellement

Sommaire

3	Système d'imagerie de speckles résolue spatialement et temporellement.....	67
3.1	Introduction	68
3.2	Description du montage.....	68
3.3	Mise en place des différentes composantes	70
3.3.1	Alignement du rhéomètre avec les éléments optiques	70
3.3.2	Le faisceau laser	71
3.3.3	Imagerie.....	73
3.3.4	Le diaphragme.....	74
3.3.5	La camera CCD	78
3.4	Algorithmes de calcul	79
3.4.1	Calcul simple des fonctions d'autocorrélation d'intensité	79
3.4.2	La corrélation résolue dans le temps : TRC	81
3.5	Optimisation de l'expérience de DLS par multispeckle résolue spatialement	85
3.5.1	La température.....	86
3.5.2	Le laser	90
3.5.3	Bruit électronique (camera CCD)	94
3.5.4	Lumière parasite et illumination non uniforme.....	94
3.6	Validation du système expérimental sur des matériaux modèles	95
3.6.1	Solution Brownienne.....	95
3.6.2	Solide élastique	97
3.6.3	Suivi de la gélification d'un gel d'agarose	99
3.6.3.1	Rhéométrie.....	100
3.6.3.2	DLS par multispeckle	101
3.6.4	Matériau hétérogène (Polycristal du Pluronic F108)	102
3.6.4.1	Rhéométrie.....	103
3.6.4.2	DLS par multispeckle	104
3.7	Conclusions	108

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré au montage, à la mise au point et à la validation de l'expérience d'imagerie de speckle résolue spatialement et temporellement.

Tout d'abord je décris le montage que j'ai développé, ses différentes composantes ainsi que leur organisation permettant d'obtenir une taille de speckle adaptée au capteur optique.

Ensuite, je poursuis par l'identification des différentes imperfections du système et des méthodes employées pour les corriger ou limiter leurs effets. Ensuite différents algorithmes de calcul de la fonction de corrélation d'intensité sont testés sur deux matériaux.

Dans la dernière partie, l'ensemble comprenant le montage expérimental et l'analyse des données est évalué tout d'abord sur un fluide Newtonienensemencé de nanoparticules. Ensuite un solide parfaitensemencé de nanoparticules permet de tester la stabilité du système et de son environnement. Le suivi de la gélification d'un polymère non ramifié d'agarose permet d'évaluer la capacité du montage au suivi de la dynamique microscopique d'un matériau en évolution. Pour finir, la dynamique microscopique hétérogène des joints de grains de taille nanométriques d'un polycrystal du Pluronic F108 est sondée.

3.2 Description du montage

La Figure 3-1 présente le montage expérimental couplant l'imagerie de speckle résolue spatialement et temporellement à un rhéomètre MCR301 de la société Anton Paar. Les choix faits pour ce montage seront justifiés tout au long de ce chapitre. La source de lumière éclairant l'échantillon est un laser MSL III de la société CNI polarisé linéairement selon l'axe y , de longueur de cohérence supérieure à 50 m, de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm et de puissance maximale de 120 mW, et d'une stabilité de $\pm 3\%$. Deux lentilles sont utilisées pour manipuler le faisceau laser, l'une de focale $f_{11}' = 200$ mm assure la focalisation du faisceau laser au centre de l'entrefer du Couette. La deuxième est une lentille de type cylindrique de focale $f_{12}' = -25.4$ mm et qui a comme rôle la génération d'une nappe laser de largeur de 5 mm. Dans ces conditions, le volume diffusant a pour dimension $5 \times 5 \times 0.5$ mm³. Cette nappe lumineuse est envoyée perpendiculairement à l'axe géométrique d'une cellule de Couette coaxial transparente en PMMA (PolyMéthAcrylate de Méthyle) d'entrefer 5 mm, placée sur un rhéomètre à contrainte imposée MCR 301(Anton-Paar). La lumière cohérente diffusée par l'échantillon contenu dans l'entrefer du Couette est réfléchié par un miroir semi transparent à maintien de polarisation vers la caméra. Une lentille convergente de focale $f' = 150$ mm permet de faire l'image du volume diffusant sur le capteur CCD. Cette lentille est placée à une distance $d_1 = 3f'$ de la surface d'étude éclairée par le laser et est séparée de la camera CCD

3. SYSTEME D'IMAGERIE DE SPECKLES RESOLUE SPATIALEMENT ET TEMPORELLEMENT

d'enregistrement d'une distance égale à $d_2 = 3f'/2$. Cette position permet d'avoir un grandissement $G=0.5$, nécessaire à l'exploitation de la quasi-totalité des 494 pixels de largeur du détecteur de la caméra CCD (à savoir 446 pixels). Le diaphragme placé dans le plan focal de la lentille a pour rôle d'ajuster la taille des speckles ainsi que d'affiner la sélection en vecteur d'onde. La lumière diffusée est collectée par un capteur CCD (Basler acA640-100 gm, 3.8×2.8 mm, 659×494 pixels 12 bits) et permet de prendre des images avec un temps d'exposition allant de $16\mu s$ à $20.2ms$ transférées en temps réel sur un ordinateur HP (Intel®Xeon®CPU cadencé à 2.80 GHz). Les images sont ensuite traitées via un programme développé sous Matlab.

L'axe optique est aligné avec l'axe du Couette par un dispositif adapté (voir paragraphe [3.3.1]). Pour éviter toute lumière parasite, les éléments optiques sont protégés par une cage noire, ainsi, seule la lumière diffusée par l'échantillon est collectée par le capteur CCD.

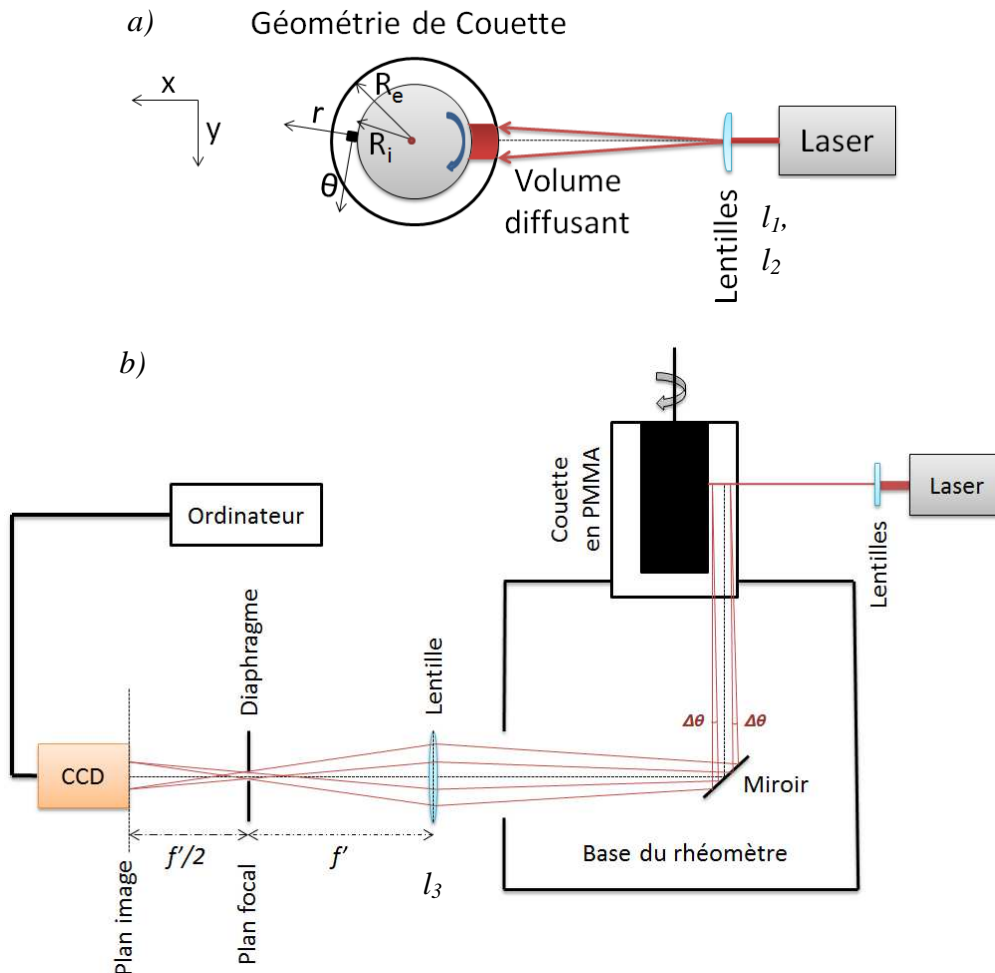


Figure 3-1. Montage expérimental RhéoSpeckle. Angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ ($q \approx 22 \mu m^{-1}$) résolue spatialement. a) Coupe horizontale, b) coupe verticale. Plus de détails sur le positionnement de la lentille l_1 et l_2 est décrit dans la Figure 3-3.

3.3 Mise en place des différentes composantes

Ce montage conçu au laboratoire, a été réglé afin d'optimiser son fonctionnement et de connaître ses limites. Dans un premier temps, on exposera la solution adoptée pour aligner le rhéomètre et l'ensemble du système. Ensuite, on montrera les différentes techniques utilisées pour estimer la performance des éléments optiques : laser, lentille, diaphragme et la camera CCD.

3.3.1 Alignement du rhéomètre avec les éléments optiques

Une étape importante de la mise en place de notre système expérimental est l'alignement du rhéomètre avec les différentes composantes optiques. En effet, la dynamique interne d'un milieu quelconque est dépendante du vecteur d'onde q et de la position du volume diffusant r . Il est donc impératif de mettre en place un dispositif permettant d'aligner les éléments optiques sur l'axe du Couette, afin que soient détectés les photons diffusés à $\theta = 90^\circ$. Pour se faire, une pièce métallique rectangulaire composée de deux trous recevant les deux pieds latéraux du rhéomètre a été spécialement conçue et réalisée. Son guidage et déplacement est assuré par des vis permettant de déplacer (linéairement et en rotation) le rhéomètre avec une précision au dixième de millimètre près.

L'alignement de l'ensemble expérimental est effectué comme suit. Le laser et le système optique de détection sont d'abord alignés à l'aide des trous taraudés de la table optique à l'aide de tiges rigides verticales prises comme références. Le rhéomètre est ensuite positionné sur la plaque de guidage à l'aide des deux trous recevant deux des pieds de ce dernier. Pour commencer les réglages, on monte la géométrie de cône, qui est désormais la référence absolue du montage, sur le rhéomètre. On déplace la plaque dans le sens horizontal jusqu'à ce que le point laser se trouve au milieu de la tige de la géométrie. Ainsi le centre du Couette est désormais sur l'axe optique du laser préalablement aligné le long des trous de la table optique. Puis, on procède à une rotation de la plaque à l'aide des vis latérales jusqu'à ce que le point laser réfléchi par le miroir à 45° illumine la troncature du cône. Cette étape assure l'alignement du rhéomètre avec les différentes composantes optiques et assure une diffusion à $\theta = 90^\circ$, ainsi qu'un alignement de l'axe du couette et de la direction normale du détecteur de la camera. Il est à noter que le laser est monté sur un rail, lui permettant de se déplacer verticalement sans modifier son alignement pour sélectionner la hauteur du travail sur le Couette. De plus, le montage optique est monté sur un système de cage Thorlabs, lui assurant un bon alignement. La Figure 3-2 est une illustration du dispositif de l'alignement du rhéomètre avec les éléments optiques.

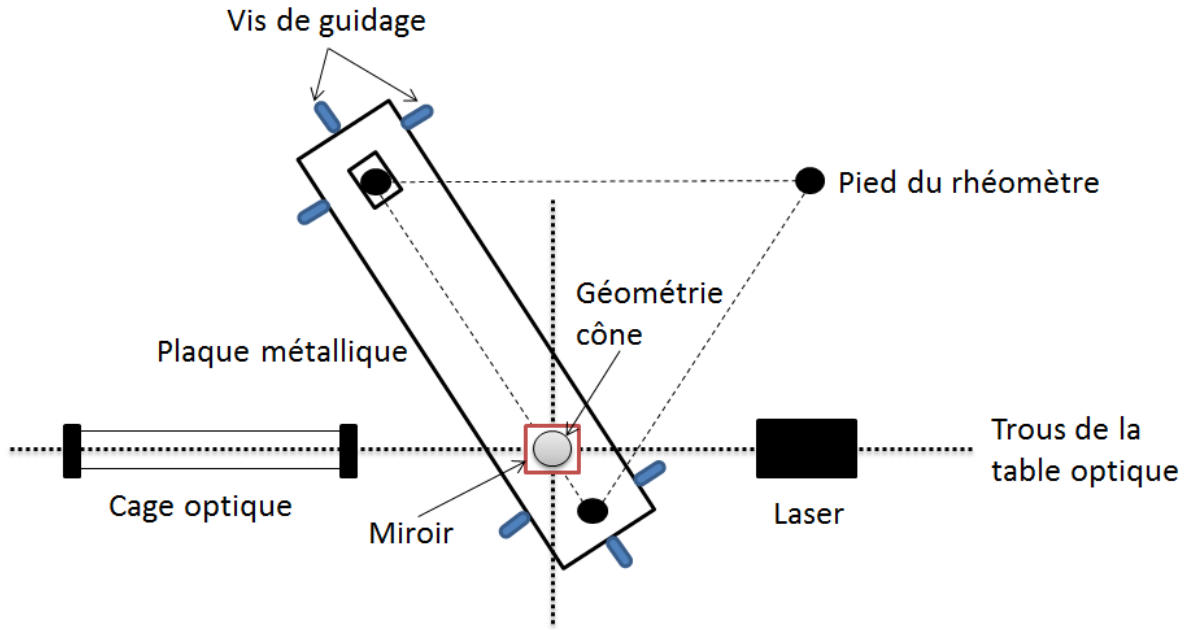


Figure 3-2. Vue de dessus du dispositif d'alignement du rhéomètre avec les différents éléments optiques.

3.3.2 Le faisceau laser

Dans notre expérience, le faisceau laser a pour rôle d'illuminer l'échantillon par une lumière cohérente. La lumière ainsi diffusée forme le champ de speckles sur la camera CCD. Pour pouvoir mesurer correctement la dynamique microscopique d'un échantillon dans la totalité de l'entrefer, le faisceau doit être modifié pour obtenir une image speckles homogène spatialement et qui occupe l'intégralité du capteur CCD. Pour satisfaire ces objectifs, une nappe laser à faible épaisseur est nécessaire.

En sortie du laser, le faisceau de largeur de 2 mm est focalisé à l'aide d'une lentille convergente (l_1) de focale $f_{l1}' = 200$ mm. Cette lentille permet de focaliser le faisceau au centre de l'entrefer du Couette avec une épaisseur de 0.5 mm, le minimum que l'on peut atteindre pour une longueur d'onde de 532 nm.

Pour réaliser une nappe parallèle à l'entrée de l'échantillon de largeur de 5 mm, une lentille cylindrique divergente (l_2) de focale $f_{l2}' = -25.4$ mm est introduite à une distance de 6.5 mm de la première lentille. La lumière traverse plusieurs milieux d'indice de réfraction différents et le Couette de forme circulaire joue le rôle d'un dioptre qui converge le faisceau divergé par la lentille cylindrique. La réfraction de la lumière est régie par la loi de Snell-Descartes en référence à l'équation [3-1]

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 = n_3 \sin i_3 \quad 3-1$$

Dans notre cas :

$n_1 = 1$ L'indice de réfraction de l'air, $n_2 = 1.49$ l'indice de réfraction du plexiglass, $n_3 = 1.33$ l'indice de réfraction de l'eau, i_1 l'angle d'incidence, i_2 l'angle réfléchi dans le plexiglass (PMMA) et i_3 l'angle réfléchi dans le milieu. La Figure 3-3 permet de visualiser le faisceau laser divergeant envoyé sur le Couette agissant alors comme un dioptré convergeant, permettant l'obtention d'un faisceau parallèle à l'entrée de l'échantillon (dessin fait à l'aide du logiciel optgeo).

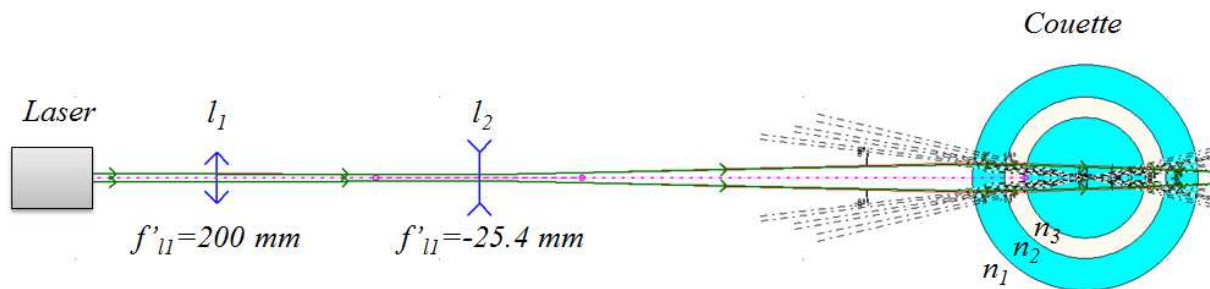


Figure 3-3. Schéma de calcul de la nappe laser.

La Figure 3-4 montre une image du faisceau avec un profil d'intensité constant suivant la largeur (5mm) et un profil gaussien suivant l'épaisseur (0.5 mm). Une nappe d'une telle qualité est le résultat d'un réglage expérimental minutieux. On note que la détermination précise des déplacements des speckles ainsi que l'étude de la dynamique microscopique d'un échantillon donné sont fortement dépendants de la qualité des images enregistrées, c'est-à-dire de la qualité des éléments optiques et surtout de la nappe laser.

On note que la diffusion du PMMA a été testée en faisant une expérience de diffusion de la lumière multispeckle sur un échantillon d'eau ultrapure. L'analyse du profil d'intensité enregistré a montré que le PMMA utilisé est de bonne qualité et il diffuse très peu la lumière. Pour des temps d'exposition de l'ordre de 5 ms, comparables à ce qu'on utilise dans nos expériences, L'intensité diffusée par le PMMA est nulle. Dans ces conditions, on peut considérer que les speckles au voisinage des parois sont le résultat de la diffusion de l'échantillon et pas celle du PMMA.

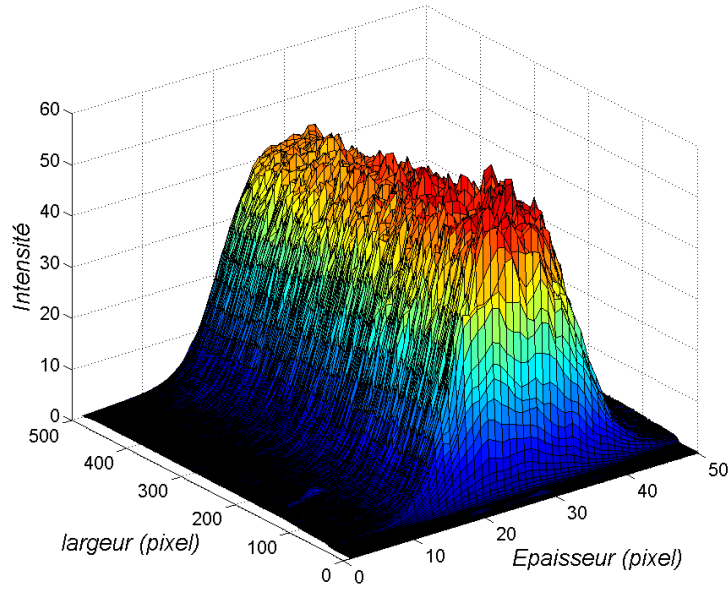


Figure 3-4. Distribution de l'intensité du laser réalisé par la camera CCD.

3.3.3 Imagerie

Dans le montage décrit dans la Figure 3-1 précédemment, le rôle de la lentille (l_3) est de faire l'image du volume diffusant sur le capteur CCD pour enregistrer les fluctuations spatio-temporelles d'intensité lumineuse. Le volume diffusant dans le Couette utilisé est un carré de coté de 5 mm : dimension de l'entrefer. Étant donné que le détecteur est un rectangle ($3.8 \times 2.8 \text{ mm}^2$), le grandissement doit être inférieur à 0.56 pour exploiter l'intégralité du détecteur dans le sens vertical, une lentille de focale $f'=150$ choisie en fonction des dimensions du rhéomètre, est placée à une distance $d_1 = 3f'$ de la surface de l'échantillon éclairé et séparée de la camera CCD de $d_2 = 3f'/2$ pour permettre un grandissement de 0.5, en référence à l'équation [3-2]. Pour plus de détails sur la formation d'image et les formules de conjugaison, voir par exemple [1].

$$d_2 = Gd_1 \quad 3-2$$

La mesure du grandissement a été effectuée par un éclairage en lumière blanche d'une grille de référence constituée de mailles rectangulaires de dimension ($0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$). Pour se rapprocher au maximum des conditions expérimentales, la grille a été collée au fond d'un récipient rectangulaire rempli d'eau et dont l'image est recueillie par réflexion sur la caméra CCD. La Figure 3-5 montre qu'il n'y a pas de distorsion optique et que le grandissement

obtenu est de 0.5 dans les deux directions perpendiculaires. Il est à noter qu'avec ce montage, l'image formée sur la CCD est réelle et inversée.

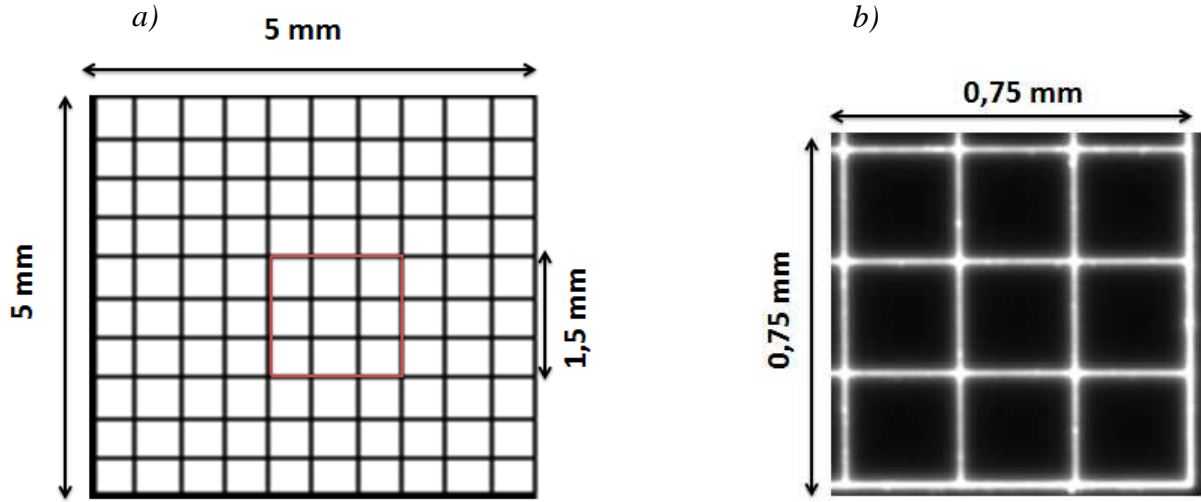


Figure 3-5. Mise au point de l'optique. a) Grille de référence constituée de carrés de dimensions $(0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2)$ chacun b) Image agrandie de la région délimitée par le rouge dans la grille de référence sur la camera CCD. Le grandissement est de 0.5.

3.3.4 Le diaphragme

C'est l'élément optique positionné au plan focal de la lentille permettant dans notre montage à la fois d'affiner la sélection en vecteur d'onde, mais aussi d'ajuster la taille des speckles, puisque, fermer l'ouverture du diaphragme D induit une augmentation de leur taille [2].

L'optimisation de cette taille des speckles constitue une étape importante. De fait, la convergence statistique de la figure de speckle dépend du nombre de speckles. Ainsi, si la tâche speckle est très étendue, le nombre de speckles dans l'image sera limité, par conséquent le bruit statistique sera élevé. A l'inverse, si la taille du speckle est très petite devant celle du pixel, l'intensité lumineuse sera moyennée et le contraste sera médiocre, d'où l'intérêt d'optimiser cette taille. La taille du speckle est déterminée comme la largeur à mi-hauteur de la fonction $\text{corr}[I, I](k, l)$, le contraste étant défini comme la valeur de cette fonction en $k = l = 0$ ($\text{corr}[I, I](0, 0)$).

$$\text{corr}[I, I](k, l) = \frac{\text{cov}[I, I](k, l)}{\text{var}[I]} \quad 3-3$$

$$\text{cov}[I, I](k, l) = \frac{1}{N} \sum_{r,c} I_{r,c} I_{r+k,c+l} - \frac{1}{N^2} \sum_{r,c} I_{r,c} \sum_{r,c} I_{r+k,c+l} \quad 3-4$$

$$\text{var}[I] = \frac{1}{N} \sum_{r,c} I_{r,c}^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_{r,c} I_{r,c} \right)^2 \quad 3-5$$

Où $I_{r,c}$ est l'intensité à l'instant t du pixel de la ligne r et la colonne c . k et l sont le nombre de pixels déplacés en ligne et en colonne respectivement.

La Figure 3-6 représente la fonction de corrélation spatiale en 3D issue d'une expérience de diffusion de la lumière multispeckle effectuée sur un diffuseur statique, un échantillon de PDMS réticulé+particules de silice de taille 300 nm (plus de détails se trouvent dans la sous-section [3.6.2]). Cette courbe est caractérisée par deux paramètres: le premier est le contraste ($\text{corr}[I, I](0,0)$) et le deuxième est la largeur à mi-hauteur de la fonction de corrélation spatiale. La mesure est affectée par le bruit qui se manifeste par une ligne de base de la fonction de corrélation spatiale non nulle. Ce bruit, en sus de la valeur du contraste, va nous aider à déterminer la valeur optimale de la taille des speckles.

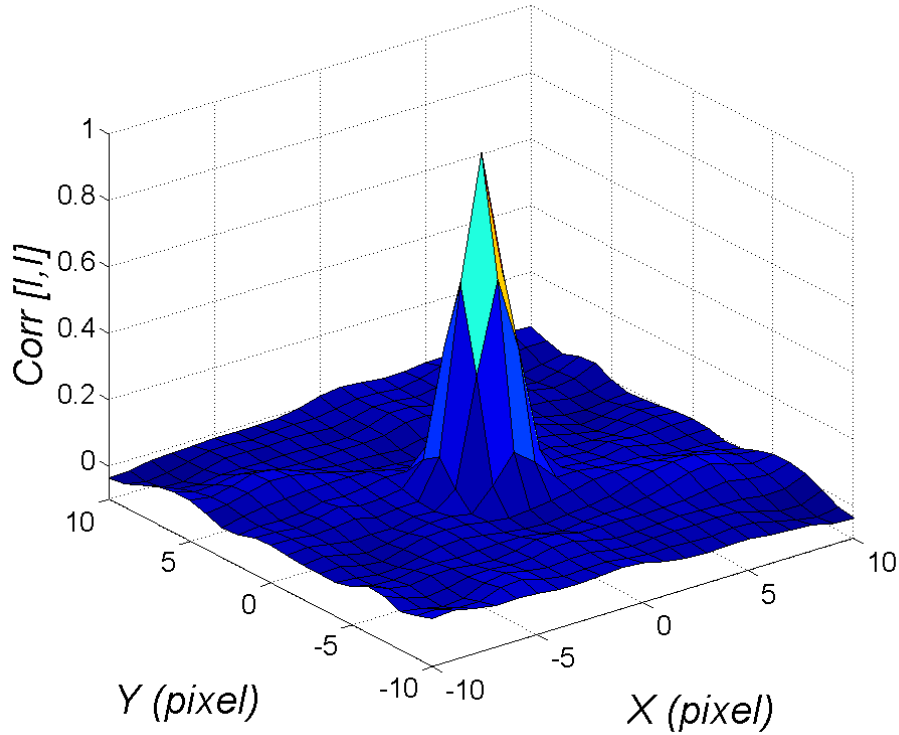


Figure 3-6. La fonction de corrélation spatiale 3D pour une ouverture de diaphragme $D=3\text{mm}$. Les images sont issues d'un échantillon de PDMS réticulé ensemencé. La moyenne est effectuée sur 10000 pixels.

La Figure 3-7 représente une section transversale de la fonction de corrélation spatiale calculée pour différentes ouvertures de diaphragme ($D=6$ $D=4.5$ $D=3$ $D=2mm$). De cette figure, on extrait l'évolution de la taille des speckles en fonction de l'ouverture. Comme attendu (cf. Figure 3-8), on observe que la taille des speckles S varie inversement proportionnellement à l'ouverture du diaphragme, en bon accord avec la théorie [3].

$$S = 2.4 \frac{\lambda G d}{D} \quad 3-6$$

Où : G est le grandissement, d la distance entre le diaphragme et le capteur CCD et D l'ouverture du diaphragme.

De la Figure 3-7, on peut aussi extraire les dépendances du contraste et du bruit avec la taille des speckles. L'analyse de la valeur du contraste et celle de bruit nous permet d'évaluer l'ouverture optimale du diaphragme.

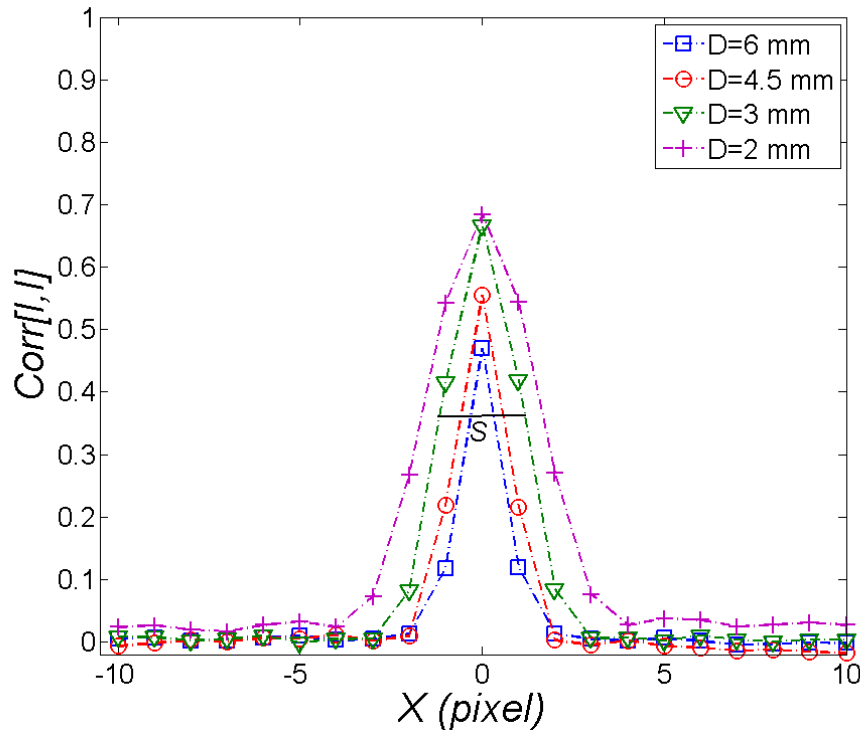


Figure 3-7. La fonction de corrélation spatiale 2D pour différentes ouvertures de diaphragme $D=6$ $D=4.5$ $D=3$ $D=2mm$ Les images sont issues d'un échantillon de PDMS réticulé ensemencé. La moyenne est effectuée sur 10000 pixels.

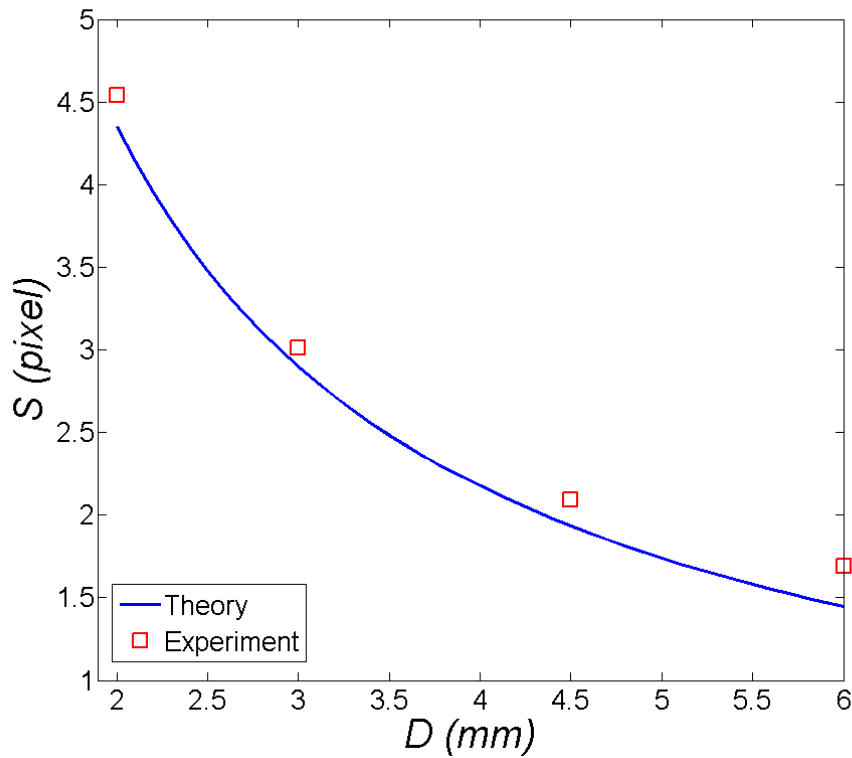


Figure 3-8. Taille de speckle pour différentes ouvertures du diaphragme. Confrontation entre les mesures expérimentales (carrés rouges) et la théorie (ligne continue en bleu).

La variation du contraste de l'image de speckle (Figure 3-9, axe des ordonnées à gauche), et le niveau de bruit (Figure 3-9, axe des ordonnées à droite) sont tracés en fonction de la taille de speckle. Le contraste augmente en fonction de la taille de speckle, avec un maximum pour une taille de 4.3 pixels. Le niveau de bruit augmente également avec la taille des speckles. Il reste faible pour une taille de l'ordre de 2 à 3 pixels, tandis que le contraste est bon à partir d'une taille de 3 pixels. Une taille optimale du speckle de 3 pixels ($D=3$ mm) est donc un bon compromis. On note que Viasnoff et al [4] sont arrivés à la même conclusion pour une expérience de DWS en géométrie de transmission. Ceci donne une ouverture optimale du diaphragme dans notre système de 3mm.

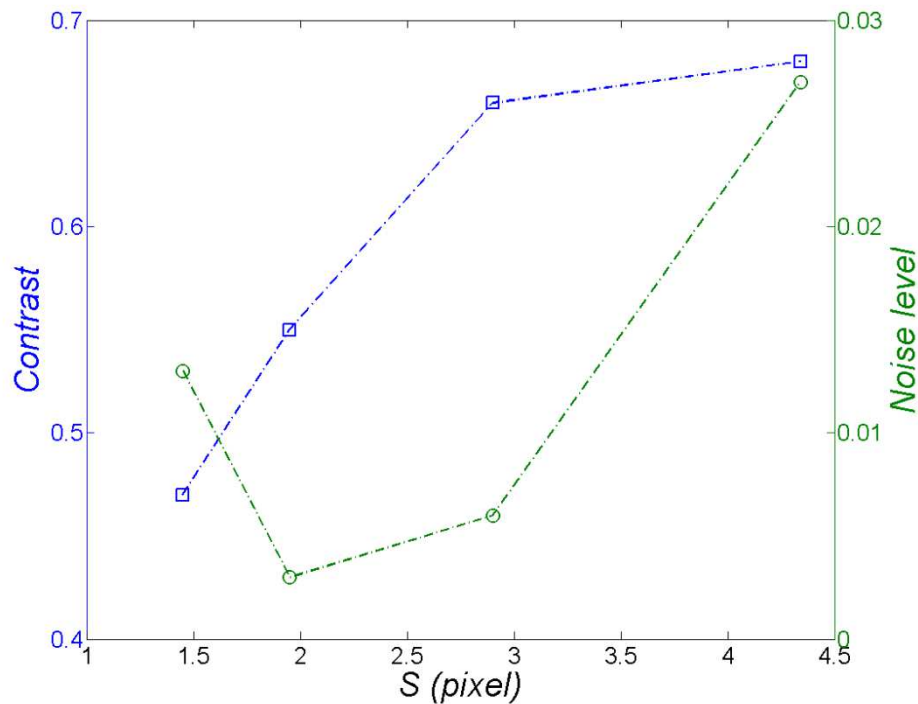


Figure 3-9. Contraste des images speckle, le niveau de bruit en fonction de la taille de speckle.

3.3.5 La caméra CCD

La camera utilisée, est une Basler acA640-100 gm 12 bits/pixel. Elle est dotée d'un capteur CCD SONY ICX618 et constituée d'une matrice de pixels de dimension 659×494 pixels (pixels carrés de coté 5.6 μm). Elle permet de prendre des images avec un temps d'exposition compris entre 16 μs et 20.2 ms à une fréquence de 125 images/s en pleine résolution.

Par précaution, on doit s'assurer de l'exactitude de la fréquence d'acquisition de la caméra CCD. Pour se faire, on compare le temps total d'acquisition d'une séquence d'images donnée par la caméra puis celui trouvé en utilisant un chronomètre précis à la milliseconde près. Plusieurs fréquences ont été balayées et la même fréquence a été trouvée quel que soit le dispositif de mesure. Par conséquent, on peut conclure que les fréquences et intervalles de temps donnés par la caméra CCD sont précises.

3.4 Algorithmes de calcul

Dans ce paragraphe, on détaille le principe de calcul de la fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$: fonction généralement déterminée dans une expérience de DLS classique [5]. Le temps de calcul de cette fonction peut être réduit de façon significatif par l'utilisation de la transformée de Fourier discrète. La méthode est explicitée sur un exemple dans la suite de ce paragraphe. A la fin de cette partie, on montrera une approche de calcul appelée : TRC (en anglais : Time resolved Correlation) et qui permet de déterminer la dynamique des milieux non ergodiques.

3.4.1 Calcul simple des fonctions d'autocorrélation d'intensité

Dans une expérience de diffusion de la lumière multispeckle, chaque pixel du capteur est un détecteur indépendant. Par conséquent, la fonction $g_2(\tau) - 1$ est calculée en utilisant en plus de la moyenne temporelle, la moyenne spatiale, à l'aide de la formule [3-7].

$$g_2(\tau) - 1 = \frac{\left\langle \left\langle I_p(t) I_p(t + \tau) \right\rangle_p \right\rangle_t}{\left\langle \left\langle I_p(t) \right\rangle_p \right\rangle_t \left\langle \left\langle I_p(t) \right\rangle_p \right\rangle_t} - 1 \quad 3-7$$

Où:

$I_p(t)$ et $I_p(t + \tau)$ sont les intensités lumineuses mesurées à l'instant t et à $t + \tau$. $\langle . \rangle_p$ est la moyenne sur les pixels du ROI considéré et $\langle . \rangle_t$ est la moyenne temporelle. Dans le calcul de la fonction de corrélation d'intensité, il est indispensable de faire d'abord une moyenne sur les pixels avant de procéder à la moyenne temporelle.

Cette méthode de calcul utilisant le produit de convolution peut être très longue à exécuter, vu le nombre important d'images à traiter. Pour réduire ce temps de calcul, nous utilisons le fait que la transformée de Fourier du produit de convolution de deux fonctions f et g est tout simplement égal au produit scalaire des transformées de Fourier des deux fonctions, et la FFT (Fast Fourier Transform) [6]. La transformée de Fourier inverse du résultat obtenu précédemment donne directement la fonction de corrélation des deux fonctions, comme indiqué dans la formule [3-9].

$$\begin{aligned} \text{Corr}(f, g) &= f \otimes g = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \times g(t - \tau) dt & 3-8 \\ &= \text{ifft}(\text{fft}(f \otimes g)) = \text{ifft}(\text{fft}(f) \times \text{fft}(g)) & 3-7 \end{aligned}$$

La FFT est basée sur une hypothèse de symétrie du signal qui n'est usuellement pas vérifiée. Il est donc nécessaire pour valider le résultat de la corrélation, de vérifier la pertinence des

calculs. Dans la Figure 3-10.a, on trace la transformée de Fourier d'une fonction gaussienne $y = e^{-t^2/2A^2}$ dont la transformée de Fourier devrait être également une gaussienne. La fonction FFT de Matlab produit un résultat très différent de celui attendu. Pour résoudre ce problème, on utilisera la fonction FFTshift qui fait disparaître les oscillations en permutant la partie gauche du vecteur représentant la fonction avec la partie droite du même vecteur (Figure 3-10.a). Il suffit de déplacer le point $f = 0$ au centre avec la fonction FFTshift pour retrouver le résultat analytique (Figure 3-10.b). Enfin, on utilise la fonction de Fourier inverse iFFT qui se superpose parfaitement avec la fonction gaussienne du départ (Figure 3-10.d). Il est à noter que cette méthode de calcul est très précise, ainsi l'erreur trouvée est de l'ordre de 10^{-18} , ce qui est négligeable (Figure 3-10.c).

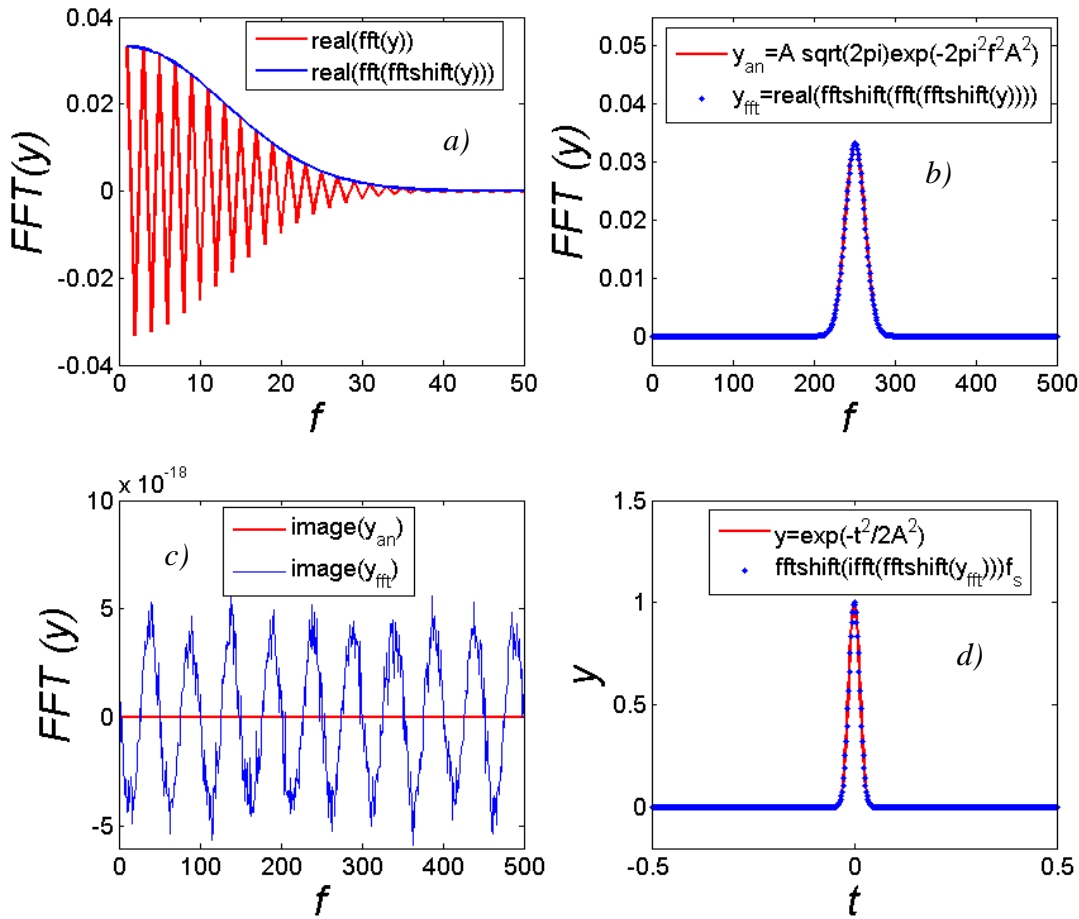


Figure 3-10. Vérification de la précision de la transformée de Fourier discrète implémentée sous Matlab en utilisant la propriété : (la FFT d'une gaussienne est une Gaussienne). $A = \sqrt{\log(2) / 20\pi}$, $f_s = 500$, $t = [-0.5 : 1/500 : 0.5 - 1/500]$, $f = [0 : 1 : 500]$.

Une dernière étape de vérification de notre algorithme de calcul en utilisant la FFT consiste à comparer la fonction d'autocorrélation $g_2(\tau) - 1$ issue du produit de convolution avec celle

issue de la transformée de fourier. Pour ce faire, on applique les deux algorithmes sur les données venant d'une expérience de DLS par multispeckle générés par des particules diffusantes de polystyrène de taille $\phi = 180$ nm suspendues dans un fluide Newtonien (solution de Glucose, $\eta = 0.62$ Pa.s à 23°C). Les deux courbes $g_2(\tau) - 1$ tracées dans la Figure 3-11 se superposent parfaitement, montrant que le calcul avec la FFT donne des résultats satisfaisants.

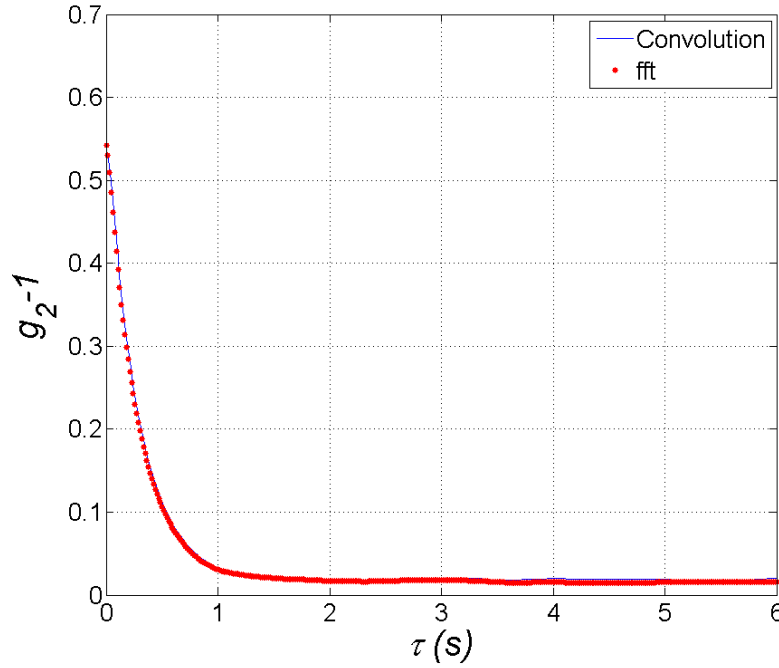


Figure 3-11. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ moyennée sur 15000 pixels en utilisant le produit de convolution puis en introduisant la FFT. Expérience de DLS par multispeckles à $\theta = 90^\circ$ sur une solution de particules de polystyrène $\phi = 180$ nm suspendues dans une solution de Glucose. La concentration des particules est ajustée pour rester dans l'hypothèse de diffusion simple.

3.4.2 La corrélation résolue dans le temps : TRC

Les matériaux peuvent présenter une dynamique interne non homogène temporellement. Pour caractériser ces phénomènes, une nouvelle analyse des fluctuations spéculaires de la lumière par multispeckle TRC a été introduite : la méthode de corrélation résolue en temps (Time Resolved Correlation, TRC) [7].

Cette méthode est basée sur la mesure du degré de ressemblance des images de speckle, appelé degré de corrélation $C_r(t, \tau)$ [7]. Cette quantité statistique est dépendante de la position du ROI considéré r , du temps de début de l'enregistrement des images t et du retard

entre les paires d'images τ . La moyenne utilisée ici $\langle . \rangle_r$ est une moyenne sur tous les pixels du ROI choisi :

$$c_I(t, \tau, r) = \frac{\langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_r}{\langle I_p(t) \rangle_r \langle I_p(t + \tau) \rangle_r} - 1 \quad 3-9$$

La Figure 3-12 est une représentation schématique du principe de calcul de la TRC.

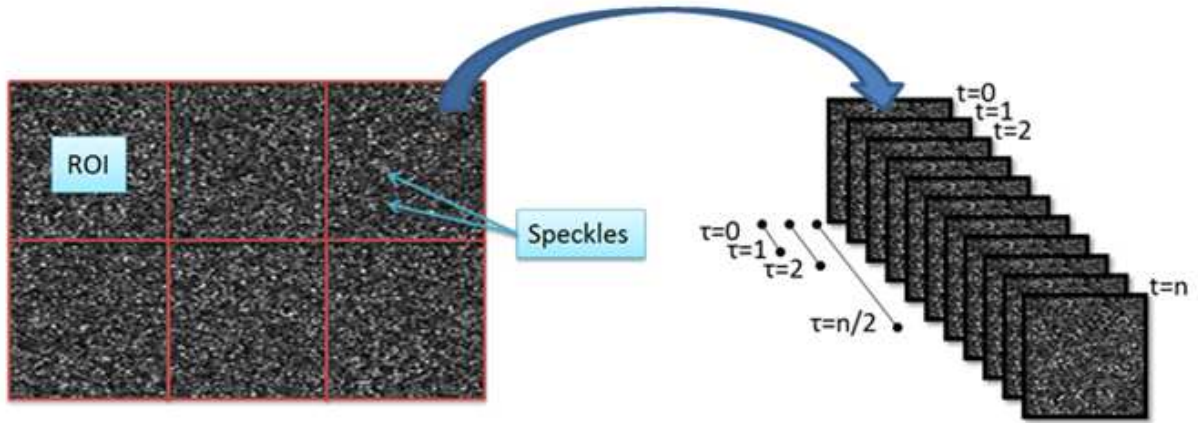


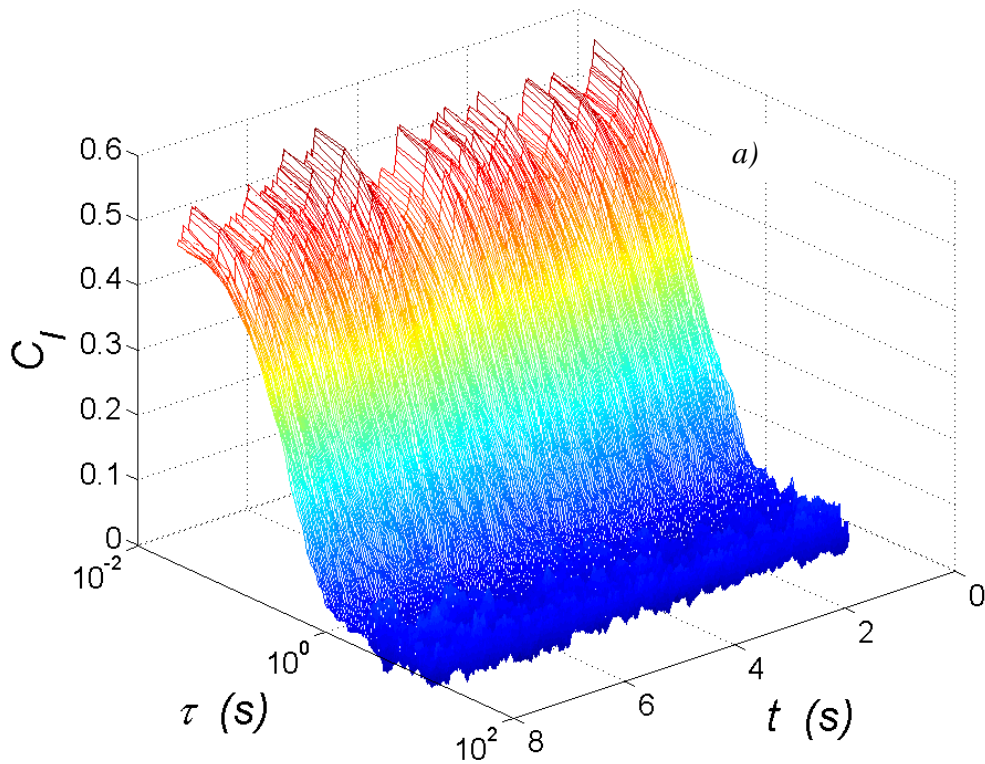
Figure 3-12. Schéma du principe de calcul de la TRC (Time Resolved Correlation).

La normalisation par l'intensité moyenne calculée sur tous les pixels du ROI diminue significativement la sensibilité des mesures de la TRC vis-à-vis des dérives de la puissance du laser. Il est à noter que le degré de corrélation $0 \leq C_I(t, \tau) \leq \beta$ d'après les propriétés statistiques des images speckles [6], où β est nommé la fonction d'appareil qui dépend du montage expérimental. La TRC permet de discriminer entre les dynamiques continues et les dynamiques intermittentes ou temporellement hétérogènes [7] contrairement aux algorithmes utilisés en DLS classique.

De plus, puisqu'on calcule directement une moyenne d'ensemble cette méthode est particulièrement bien adaptée aux matériaux non ergodiques (gels, verres,...). Cela est impossible avec une expérience de DLS classique puisque pour un matériau non ergodique [9] [10], les statistiques d'ensemble sont différentes de celles accumulées dans le temps. Il existe quelques méthodes à capteur ponctuel permettant de s'affranchir de cette limite. Par exemple, l'échantillon peut être translaté ou tourné pour accéder à un grand nombre de speckles statistiquement indépendants [11] [12] [13] [14]. D'autres méthodes ont été également utilisées pour s'affranchir de ce problème [15] [16] [17] [18].

3. SYSTEME D'IMAGERIE DE SPECKLES RESOLUE SPATIALEMENT ET TEMPORELLEMENT

Pour montrer le fonctionnement de la TRC, on utilise une solution Brownienne monodisperse composée de particules de polystyrène de taille $\phi = 180$ nm suspendues dans une solution de Glucose avec une viscosité $\eta = 0.62$ Pa.s à 23°C. La Figure 3-13.(a) montre que $C_I(t, \tau)$ pour un τ fixe fluctue de façon aléatoire autour d'une valeur moyenne bien définie. Ce comportement est expliqué par le fait que les particules se déplacent en moyenne avec la même quantité entre paires d'images quelque soit le temps t de début de la prise d'images, ce qui conduit statistiquement à la même quantité de perte de corrélation de la lumière diffusée. Ces fluctuations de $C_I(t, \tau)$ en fonction du temps t sont induites par ce qu'on appelle le bruit statistique (Le nombre fini de speckles limité par la surface du détecteur, le bruit dark et l'illumination non uniforme). D'après le théorème central limite, la fonction de densité de probabilité $PDF(C_I(t, \tau))$ devrait être une gaussienne [19]. Cela est conforme à ce qu'on constate sur la Figure 3-13.b représentant la densité de probabilité en fonction de $C_I(t, \tau)$ à retard $\tau = 0s, 0.15s, 0.23s$.



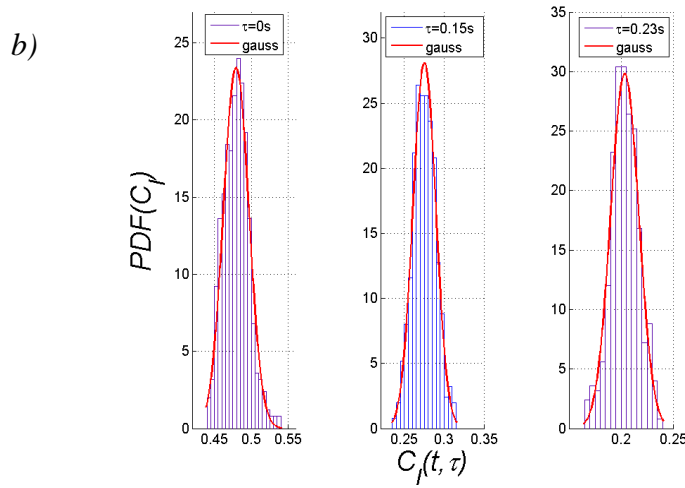


Figure 3-13. a) Corrélation résolue dans le temps TRC pour une solution Brownienne. b) Densité de probabilité pour les retards $\tau = 0s, 0.15s, 0.23s$.

Il est important de remarquer que la moyenne sur le temps t de la quantité $C_I(t, \tau)$ donne directement la fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1 = \langle C_I(t, \tau) \rangle_t$: quantité mesurée souvent dans une expérience de DLS par multispeckles. Ainsi, on récupère comme prévu dans le cas d'une solution Brownienne une exponentielle décroissante (Figure 3-14). On remarque également que la ligne de base du $g_2(\tau) - 1$ ne vaut pas zéro. Cela est lié à la non homogénéité spatiale des images de speckles et du bruit dark. Ce problème et autres imperfections du système seront discutés et des solutions seront proposées dans la section suivante [3.5].

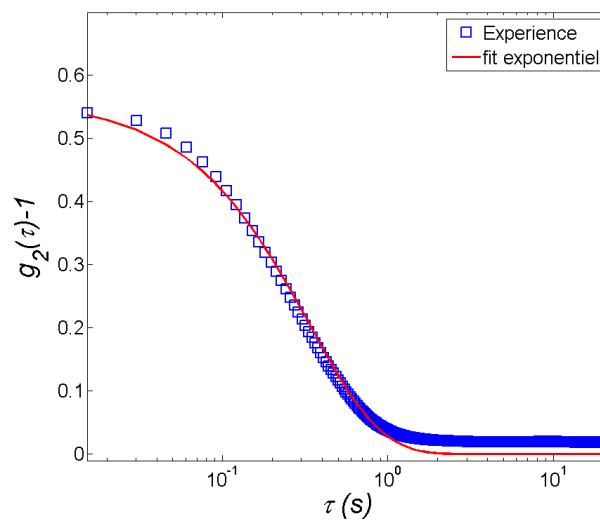


Figure 3-14. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ obtenue avec la TRC dans le cas d'une solution brownienne. En rouge un ajustement exponentielle conformément à la théorie.

3.5 Optimisation de l'expérience de DLS par multispeckle résolue spatialement

Dans cette partie, nous abordons les différentes imperfections de notre système de mesure de DLS par multispeckle résolu spatialement. Dans un premier temps, nous caractérisons notre système avant optimisation, mettant en avant ses limites puis nous détaillons les différentes étapes de son optimisation.

L'étude de la dynamique microscopique lente dans une expérience de DLS par multispeckle exige des expériences qui peuvent durer plusieurs heures, voire plusieurs jours, nécessitant une expérience temporellement très stable. Une manière de tester la stabilité de l'expérience est de tester un matériau solide (PDMS réticulé+particules de silice de taille 300 nm). Les diffuseurs se trouvent piégés dans le réseau formé par ce matériau. Ainsi, les images de speckle sont figées et on s'attend à ce que $g_2(\tau) - 1$ soit constant quel que soit le retard τ .

La Figure 3-15 représente la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ en fonction du retard τ en utilisant le laser utilisé à l'origine pour le montage: diode laser SNF-660 (Coherent, Allemagne). On observe une décroissance continue de $g_2(\tau) - 1$ entre 0.8 et 0.56. Cette décroissance ne peut pas être représentative du matériau utilisé qui est un solide élastique.

Pour identifier et résoudre ce problème, plusieurs investigations ont été menées (température, laser, camera,...etc).

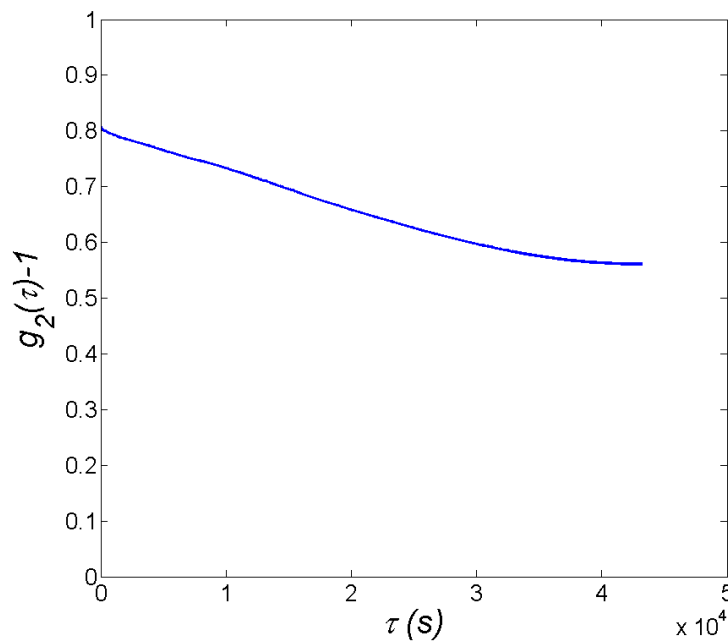


Figure 3-15. Fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ pour un solide (PDMS). Le laser utilisé est un Lasiris SNF660 fabriqué par Coherent.

3.5.1 La température

Dans une expérience de DLS par multispeckle des déplacements nanométriques sont détectables. Ils sont de l'ordre de $1/q$ [20]. Une première hypothèse pour expliquer la Figure 3-15 serait une influence importante de la température sur les différents éléments du montage expérimental.

Sur la Figure 3-16, la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ est tracée pour deux intervalles de temps. Le premier se situe entre $t=0$ et $t=24h$ est caractérisé par une variation de température de 2.5°C . Le deuxième se trouve entre $t=24h$ et $t=48h$ et est caractérisée par une variation de température de 1°C (Encart de la Figure 3-16). On observe que la décroissance de $g_2(\tau)-1$ est moins importante dans le second intervalle de temps par rapport au premier. Cela montre l'existence d'une corrélation entre la décroissance de $g_2(\tau)-1$ et la variation de la température de l'échantillon. D'où la nécessité d'un bon contrôle de température.

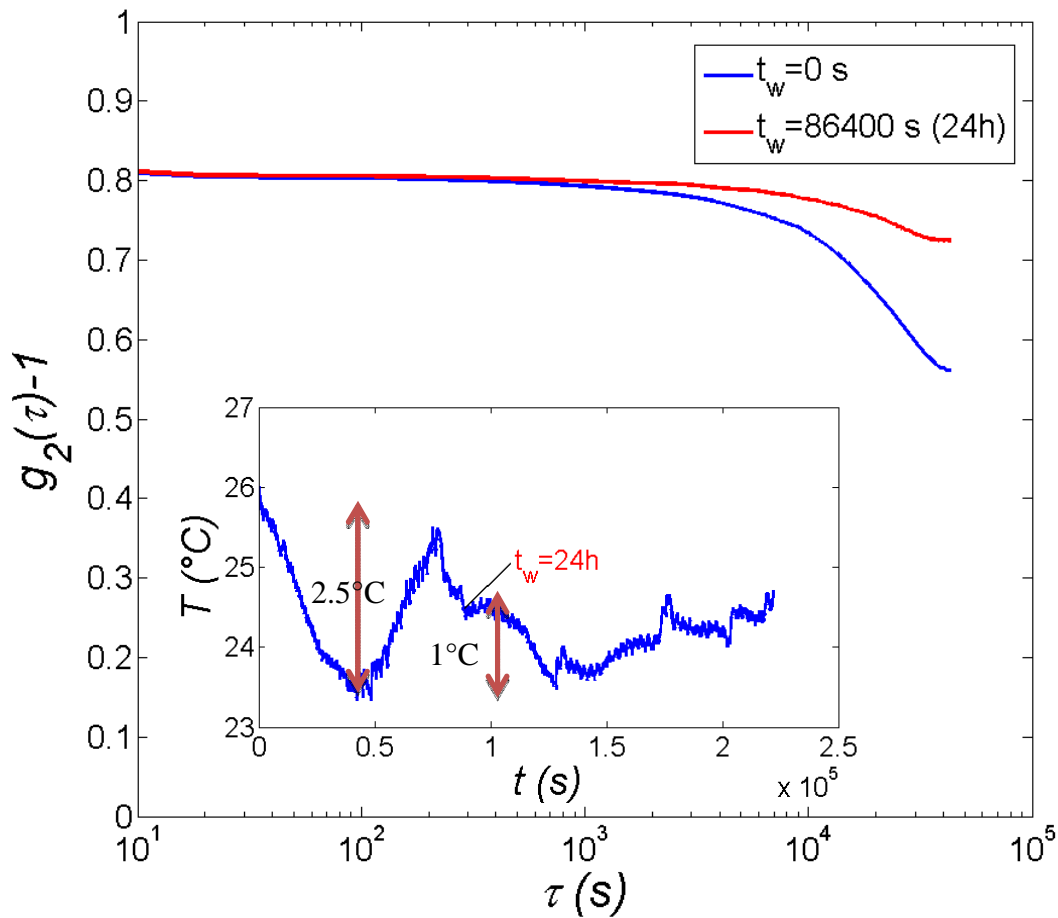


Figure 3-16. Fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ pour un solide (PDMS). Le laser utilisé est le SNF660 (Coherent, Allemagne). Encart: La température de l'échantillon au cours du temps.

3. SYSTEME D'IMAGERIE DE SPECKLES RESOLUE SPATIALEMENT ET TEMPORELLEMENT

Le contrôle de la température de la salle de manipulation est réalisé par un climatiseur Mitsubishi Electric, (model: PUHZ-ZRP71VHA) capable de stabiliser la température à $\pm 1^\circ\text{C}$ en mode refroidissement/chauffage. Pour améliorer cette performance trop faible pour notre expérience, nous avons mis en place un radiateur et utilisé le climatiseur uniquement en mode refroidissement, ce qui permet d'obtenir un contrôle à $\pm 0.5^\circ\text{C}$. De plus, la salle a été équipée d'un sas d'entrée pour éviter toutes perturbations liées aux entrées et sorties des personnes. L'expérience est montée sur une table optique (Newport) équipée de quatre pieds de stabilisation (série S-2000) et entourée d'une cage noire en plastique (i.e. de faible conduction thermique), dissociée de la table, assurant l'isolation thermique de l'expérience. Le porte échantillon est un Couette en PolyMethyl MetaAcrylate (PMMA), choisi pour son inertie thermique et sa transparence optique.

Pour caractériser les performances thermiques de cet environnement, nous avons effectué des mesures de température en divers endroits de la salle. Le système de mesure de la température est composé d'un périphérique de mesure de thermocouple NI USB-TC01 (National Instruments), branché à un thermocouple type T très précis à température ambiante (0.1°C). Ce périphérique est branché à un PC pour acquérir la température enregistrée dans la salle, dans la cage et dans le Couette. La température mesurée est celle de l'eau mise dans un pilulier en verre de 2 ml pour augmenter la sensibilité de la mesure.

La Figure 3-17, représente la température enregistrée pendant 24 h. Les résultats sont conformes aux attentes, la température fluctue dans la salle de manière périodique, en phase avec la période de mise en route du climatiseur. Ces fluctuations sont d'environ 0.5°C dans la salle, et d'environ 0.25°C dans la cage montrant son efficacité.

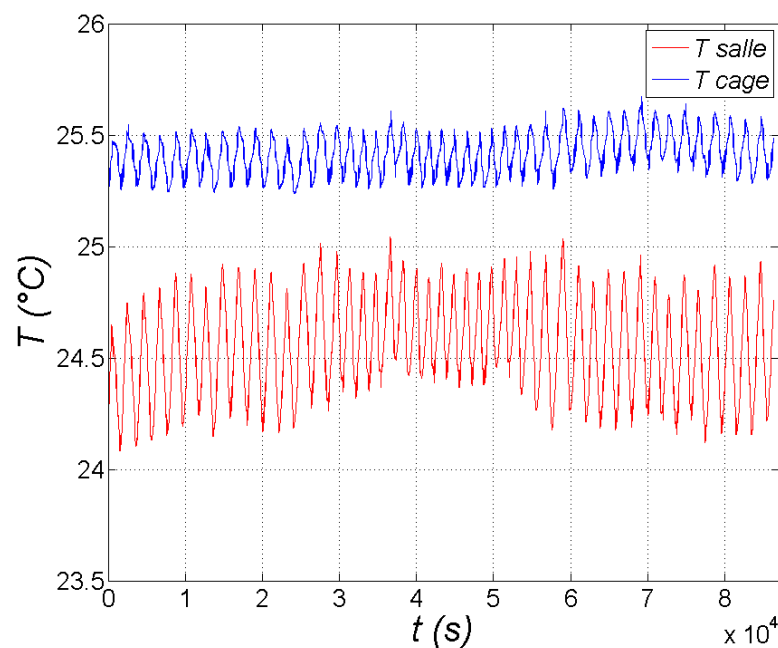


Figure 3-17. Variation de la température pendant 24h avec une acquisition tous les 10s. En rouge : dans la salle, bleu : dans la cage.

Pour mieux caractériser les variations de température, on divise la durée de l'expérience en cinq tranches de 17280 s (~ 5 heures) chacune pour tenir compte de la variation de la température au cours de la journée. Nous calculons ensuite \bar{T}_t : la température moyenne et $\sigma_t(T)$: l'écart type par intervalle de temps t .

$$\bar{T}_t = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i \quad 3-10$$

et

$$\sigma_t(T) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (T_i - \bar{T})^2} \quad 3-11$$

où : N est le nombre de point par tranche à savoir un point tous les 10 s, ce qui correspond à un nombre de 1728. T_i : est la température de chaque point de mesure.

La Figure 3-18 représente à la fois la température moyenne et l'écart type en fonction du temps médian t_m de chaque tranche. La température moyenne dans la salle reste entre 24.30°C et 24.65°C, et son écart type inférieur à 0.22°C. Une nette amélioration est constatée pour la température moyenne dans la cage qui se situe entre 25.39°C et 25.46°C avec un écart type qui reste inférieur à 0.09°C. Nous pouvons conclure que la température dans la cage est stabilisée à $\pm 0.12^\circ\text{C}$.

La seule solution pour avoir une régulation plus fine de la température (de l'ordre de $\pm 0.02^\circ\text{C}$) est de thermostatier directement la géométrie de Couette.

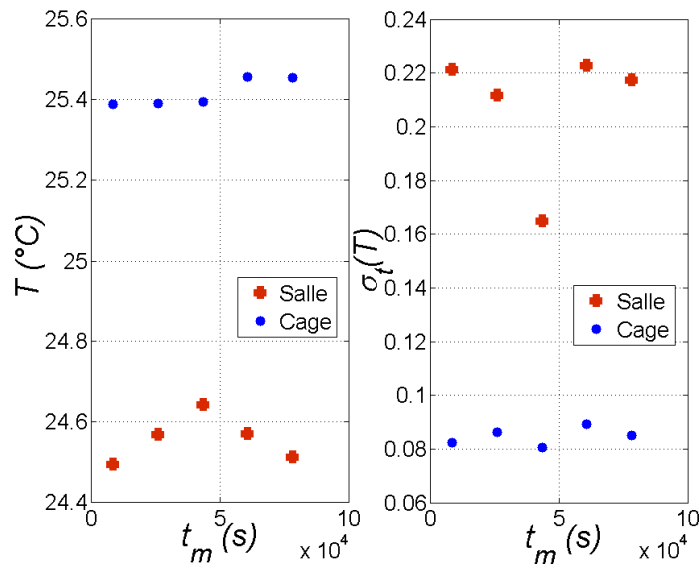


Figure 3-18. a) Variation de la température moyenne \bar{T}_t . b) Ecart type de la température $\sigma_t(T)$. Carré rouge : dans la salle, cercle bleu dans la cage.

Sur la Figure 3-19, est présentée la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ pour un échantillon de PDMS réticulé. Le laser utilisé est toujours le SNF 660 (Coherent, Allemagne). Malgré la régulation de la température à $\pm 0.12^\circ\text{C}$, $g_2(\tau)-1$ oscille avec la même période d'oscillation que la température et sa valeur chute de 0.94 à 0.86. De plus, on observe sur l'encart de la Figure 3-19 que $C_I(t, \tau=0)$ n'est pas constant, mais il oscille avec la température entre une valeur de 0.96 et 0.9. Cela pose problème pour nos mesures, puisqu'on pourrait attribuer cette oscillation de $C_I(t, \tau=0)$ à une dynamique intermittente si l'on ne connaissait pas la nature de l'échantillon, qui est dans notre cas un solide élastique.

L'artefact de la mesure de $g_2(\tau)-1$ pour un solide pendant une variation de la température, montré dans la Figure 3-19, pourrait aussi avoir pour origine la contraction et la dilation thermique périodique du matériau. En effet, le volume diffusant V se déplace de manière proportionnelle à la variation de la température. Dans le cas d'un matériau isotrope :

$$dep(V) = l\alpha\Delta T \quad 3-12$$

où: l est la longueur de l'échantillon, α son coefficient de dilatation thermique et ΔT la variation de la température.

Pour une variation de la température $\Delta T = 0.5^\circ\text{C}$, le déplacement unidirectionnel d'un échantillon de PDMS de longueur $l = 10\text{ mm}$ est de $1.5\text{ }\mu\text{m}$. Ce déplacement est nettement supérieur du déplacement détecté sur l'expérience (de l'ordre de 50 nm), donc détectable.

Puisque la régularisation de la température n'est pas suffisante pour éliminer les artefacts dans nos mesures, on s'intéresse dans la sous-section qui suit aux lasers.

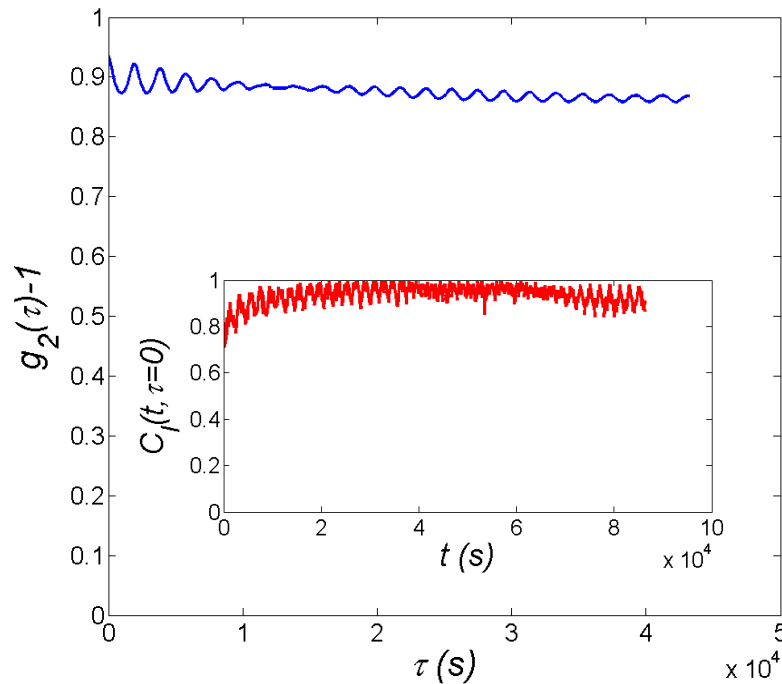


Figure 3-19. Fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ pour un solide (PDMS). Le laser utilisé est le SNF660 (Coherent, Allemagne). Encart: le degré de corrélation $C_1(t, \tau = 0)$. La variation de la température de l'échantillon est $\pm 0.12^\circ\text{C}$.

3.5.2 Le laser

Une mesure de DLS par multispeckle peut être affectée par des artefacts liés à la stabilité du laser utilisé et sa sensibilité aux fluctuations thermiques. Ces instabilités se manifestent par des fluctuations de l'intensité émise ou par un changement du mode du laser se traduisant par une perte de contraste et des fluctuations des figures de speckles issus d'un solide comme le montre la Figure 3-20. La première image (1) montre un bon contraste de 0.51. Sur la deuxième image (2), on constate une perte de contraste et on mesure une valeur de contraste de 0.24. Cet artefact modifie considérablement la fonction $g_2(\tau)-1$, d'où l'intérêt de déterminer son impact et les moyens éventuels pour une correction.

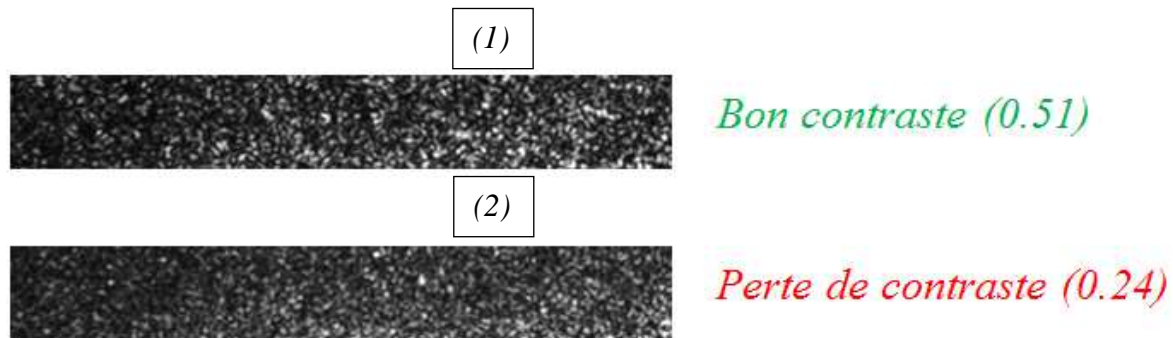


Figure 3-20. Deux images de speckle résultant d'une expérience de DLS par multispeckles sur un solide élastique (PDMS réticulé). Le laser utilisé est une diode SNF660 (Coherent, Allemagne).

Pour caractériser la stabilité des lasers, nous avons enregistré des images 2D de diffusion (DLS) multispeckles d'un solide. La dynamique de ce milieu est figée, et la configuration des speckles ne change pas d'une image à une autre. Nous avons utilisé le degré de corrélation $C_1(t, \tau = 0)$, pour quantifier la stabilité temporelle des deux diodes lasers à notre disposition (SNF660 +DLSC cohérent).

On observe sur la Figure 3-21 que la diode DLSC est significativement meilleure que la diode SNF660 bien que la technologie soit exactement la même. Il s'ensuit que la qualité du laser semble être cruciale. Nous avons donc testé deux lasers à cavité (Thorlabs, HNL210L-EC et CNI, MLSIII), qui sont comparés à la diode DLSC sur la Figure 3-22.a.

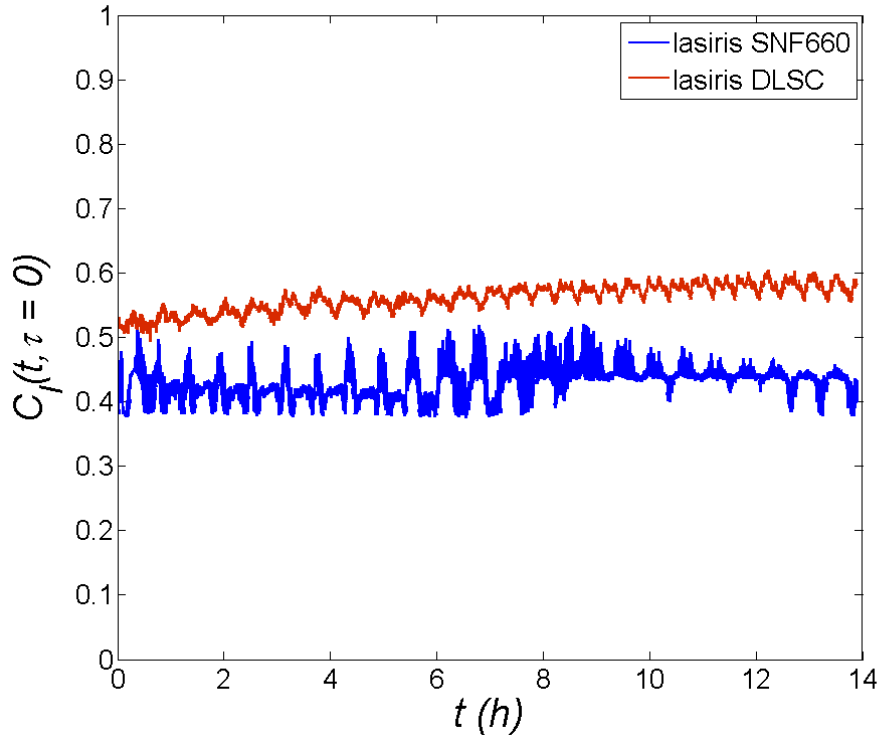


Figure 3-21. Degré de corrélation à retard nul $C_l(t, \tau = 0)$ mesuré dans le cas d'un solide « PDMS » avec l'utilisation des lasers SNF660 et DLSC (Coherent, Allemagne).

Il est clair dans la Figure 3-22.(a) que seul le MSLIII présente des fluctuations acceptables. La transformée de Fourier (Encart de la Figure 3-22.(a)) montre l'existence d'un pic à une fréquence $f \approx 0.0005 \text{ Hz}$ qui correspond à une période de 33 min, soit la période d'oscillation de la température.

Pour quantifier ces fluctuations du contraste entre paires d'images speckles, on calcule la fonction de densité de probabilité $PDF(C_l(t, \tau = 0))$ pour les différents lasers utilisés. Ainsi, dans la Figure 3-22.(b), seul la PDF du laser MSL III peut être ajusté par une gaussienne, alors que pour les autres lasers, il s'agit d'un bruit non uniforme.

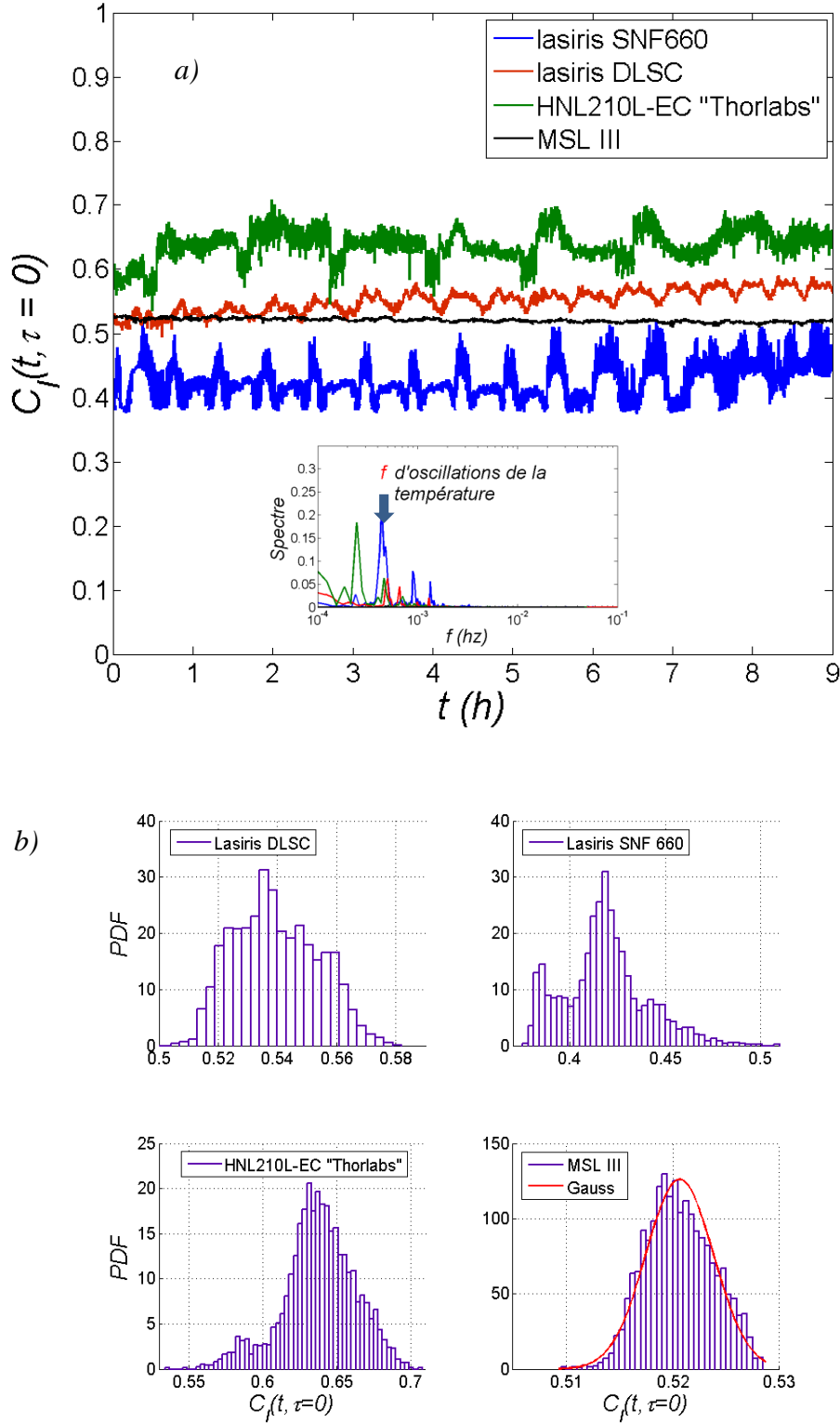


Figure 3-22. a) Degré de corrélation à retard nul $C_f(t, \tau=0)$ mesuré dans le cas d'un solide « PDMS » avec l'utilisation de plusieurs lasers. Encart : le spectre de Fourier issu de l'analyse fréquentielle du $C_f(t, \tau=0)$ pour chaque laser. b) Densité de probabilité pour un retard $\tau=0$. Température contrôlée à $23^\circ\text{C} \pm 0.15^\circ\text{C}$.

Enfin, pour quantifier la stabilité en intensité du MSLIII sur de longues durées (14h ici), Nous avons mesuré au cours du temps sa puissance d'émission grâce à un détecteur de puissance relié à un wattmètre (Spectra Physics model 407 A lui-même relié à une carte d'acquisition NI-DAQ).

La Figure 3-23.(a), représente l'intensité d'un laser MSLIII mesurée pendant 14 h. On observe que la puissance fluctue lentement de ± 1 mW, autour d'une valeur moyenne de 40 mW. La stabilité de ce laser est de 97.5%, valeur comparable au 97% pour $25\pm 3^\circ\text{C}$ donnée par le fabricant. La Figure 3-23.(b) représente la fonction de densité de probabilité (PDF) et montre que la distribution de la puissance est une gaussienne indiquant une non dépendance de la puissance du laser avec le temps.

Cette fluctuation de l'intensité du laser n'est pas gênante, puisque $g_2(\tau)-1$ et $C_I(t, \tau)$ sont normalisés sur tous les pixels du ROI considéré (en référence à l'équation [3-9]). Cela réduit leurs sensibilités aux fluctuations de l'intensité émise.

On note que le laser doit être allumé pendant environ 1 h avant de commencer chaque expérience. Cette période correspond au chauffage du laser pour stabiliser la puissance émise.

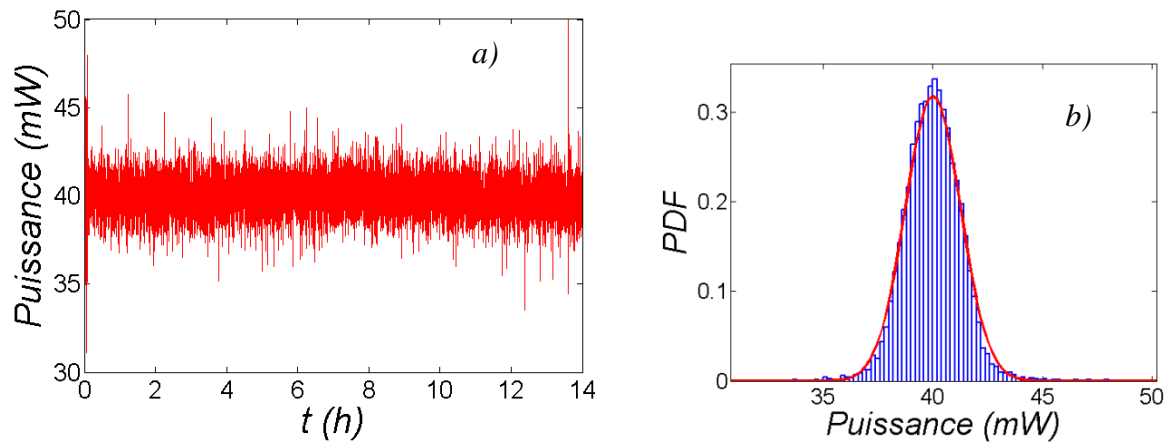


Figure 3-23. a) L'intensité du laserMSL III en fonction du temps « intensité réglée à 40 mW ». b) La densité de probabilité de la puissance du laser. En rouge un fit gaussien.

De toute cette analyse détaillée, il ressort que la seule source de lumière suffisamment cohérente ayant un $C_I(t, \tau=0)$ fluctuant de manière gaussienne, est le laser MSL III. Les autres lasers (Lasiris SNF660 fabriqué par Coherent, Lasiris DLSC fabriqué par Coherent et le HNL210L-EC fabriqué par Thorlabs) sont trop sensibles à la température. On note aussi que cette perte de contraste est probablement liée à un changement du mode des diodes laser. Le laser choisie pour nos expériences est le laser monomode à cavité (MSL III).

3.5.3 Bruit électronique (camera CCD)

Une caméra CCD produit des images affectées par ce qui est couramment appelé le bruit de fond ou « dark ». Ce bruit thermique a un effet direct sur l'information collectée au niveau des pixels. Un second phénomène électronique dit bruit d'offset constitue une autre part du niveau d'intensité mesuré par la caméra CCD. Il est, lui constant quel que soit le temps d'acquisition. Le bruit noir influence directement la répartition des niveaux de gris des images et par conséquent, a une influence directe sur la fonction $g_2(\tau) - 1$ surtout à grand retard τ [21].

Une manière d'éliminer, ou du moins, de limiter le bruit dark est de réaliser un prétraitement des images speckles. En l'occurrence, Nous prenons environ 100 images avant chaque expérience avec le laser éteint. Ces images permettent de calculer le bruit moyen de chaque pixel $\overline{D_p}$. Afin de le soustraire au signal brut de chaque pixel (équation [3-13]) des images avant traitement.

$$I_p(t) = S_p(t) - \overline{D_p} \quad 3-13$$

Une autre astuce permettant de diminuer le bruit noir, consiste à équiper la camera CCD d'un radiateur et de procéder à une ventilation avec un ventilateur 6v ou 12v. Cela permet de maintenir la température de la camera à 20°C et par conséquent limiter le bruit lié à la montée en température de la camera.

3.5.4 Lumière parasite et illumination non uniforme

C'est une contribution statique du bruit qui provient de la diffusion des composantes optiques « lentille, Couette ». Cette lumière a un double effet sur les mesures de DLS. D'une part, la ligne de base de $g_2(\tau) - 1$ est un peu plus élevée étant donné que la contribution de ce bruit est finie quel que soit le retard τ . D'autre part, le taux de décroissance est changé par cet effet [21].

Pour diminuer la contribution de la lumière parasite l'utilisation de composants optiques hauts de gamme, un nettoyage et une protection des éléments optiques est indispensable. Un traitement post expérimental possible consiste à éclairer l'expérience avec le solvant dans le Couette. Ensuite, on soustrait à chaque image cette même image pixel par pixel avant le traitement de corrélation. Pour tenir compte de la transmission de l'échantillon I_T une normalisation du signal résultant par I_T est nécessaire. En effet, la lumière parasite sera atténuée par un facteur I_T en raison de la diffusion de l'échantillon [22].

Pour corriger l'illumination non uniforme des images speckles, nous normalisons le signal $I_p(t)$ par sa moyenne $\overline{I_p(t)}$. Lorsque le temps d'expérience est court, un lissage de $\overline{I_p(t)}$ en moyennant cette quantité sur quelques pixels adjacents permet d'avoir des images speckles avec une répartition spatiale homogène en intensité.

3.6 Validation du système expérimental sur des matériaux modèles

Dans cette dernière partie, on appliquera notre système expérimental de DLS par multispeckle sur différents matériaux test, pour le valider. Dans un premier temps, on mesure la taille des particules monodisperses suspendues dans un fluide newtonien. Puis on montre que le mouvement de ces sphères est purement diffusif. Dans un deuxième temps on utilise un matériau solide (PDMS réticulé) afin de déterminer les limites inférieures de mesure de déplacements. Puis, on suivra la prise d'un gel d'agarose. Enfin, la dynamique microscopique d'un matériau complexe et hétérogène (polycristal du Pluronic F108) constitué de grains solides et de joints de grains fluides est étudiée.

3.6.1 Solution Brownienne

Une mesure courante de DLS classique, consiste à tester une solution brownienne pour calculer son temps caractéristique τ_c qui représente la pente de l'exponentiel de $g_2(\tau) - 1$. Dans le cas d'une solution diluée en diffusion simple, cela permet de mesurer le diamètre hydrodynamique D_h des diffuseurs

Le fluide newtonien utilisé est une solution de Glucose de viscosité $\eta = 0.62$ Pa.s à 23°C (mesurée par un rhéomètre MCR501 en géométrie plan/plan). Des particules sphériques monodisperses de polystyrène de taille $\phi = 180$ nm sont rajoutées à cette solution avec une concentration de 1×10^{-4} (v/v) pour respecter l'hypothèse de la diffusion simple de la lumière.

La Figure 3-24 représente la fonction $g_2(\tau) - 1$ dans le cas d'une solution Brownienne. On obtient une excellente décroissance exponentielle de $g_2(\tau) - 1$. Au bout d'1 s du début de l'expérience, on perd totalement la corrélation. Un ajustement de la courbe expérimentale par une simple exponentielle donne un temps caractéristique $\tau_c = 0.27$ s, le vecteur d'onde étant $q = 22 \mu\text{m}^{-1}$, on aboutit alors à un diamètre $D_h = 186$ nm : valeur en très bon accord avec les spécifications du fabricant ($D_h = 180$ nm). Une résolution spatiale de la dynamique microscopique d'une solution Brownienne est faite au chapitre 4.

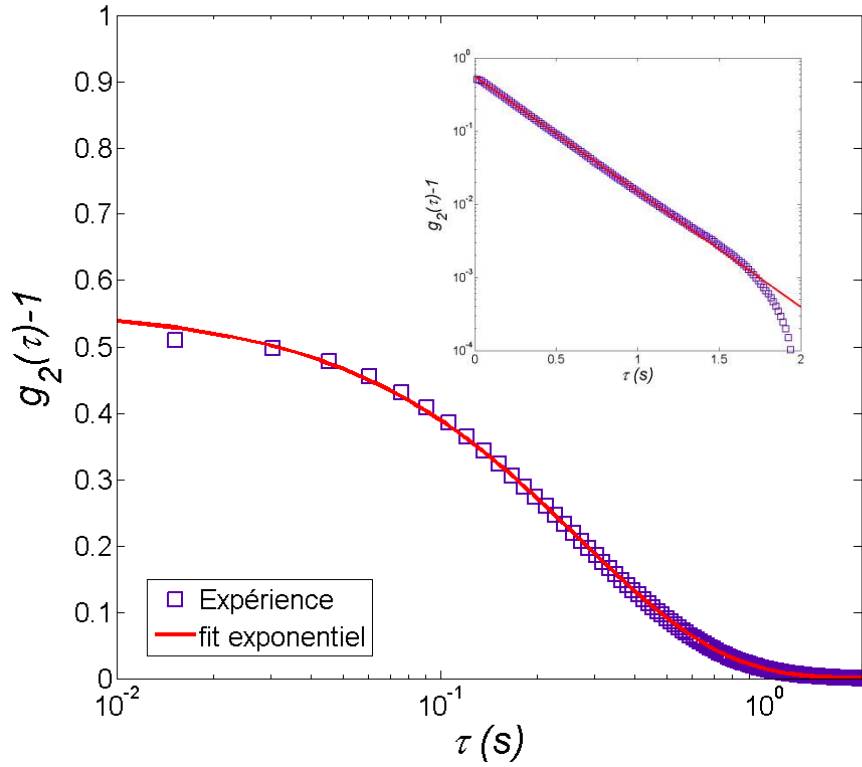


Figure 3-24. Fonction d'autocorrélation temporelle d'intensité $g_2(\tau)-1$ pour une solution diluée de Glucose ($\eta=0.62$ Pa.s à 23°C) de particules browniennes monodisperses de polystyrène ($\phi=183$ nm). Encart : $g_2(\tau)-1$ en échelle semi logarithmique. En rouge : ajustement exponentiel $\beta=0.54$ et $\tau_c=0.27$ s. moyenne effectuée sur 10000 pixels.

Il existe une information complémentaire sur la nature de l'échantillon, qu'on peut extraire de la fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$. En effet, le déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = (3/q^2) \ln[(g_2(\tau)-1)/\beta]$ varie linéairement en fonction du retard τ comme attendu pour un fluide newtonien (Figure 3-25).

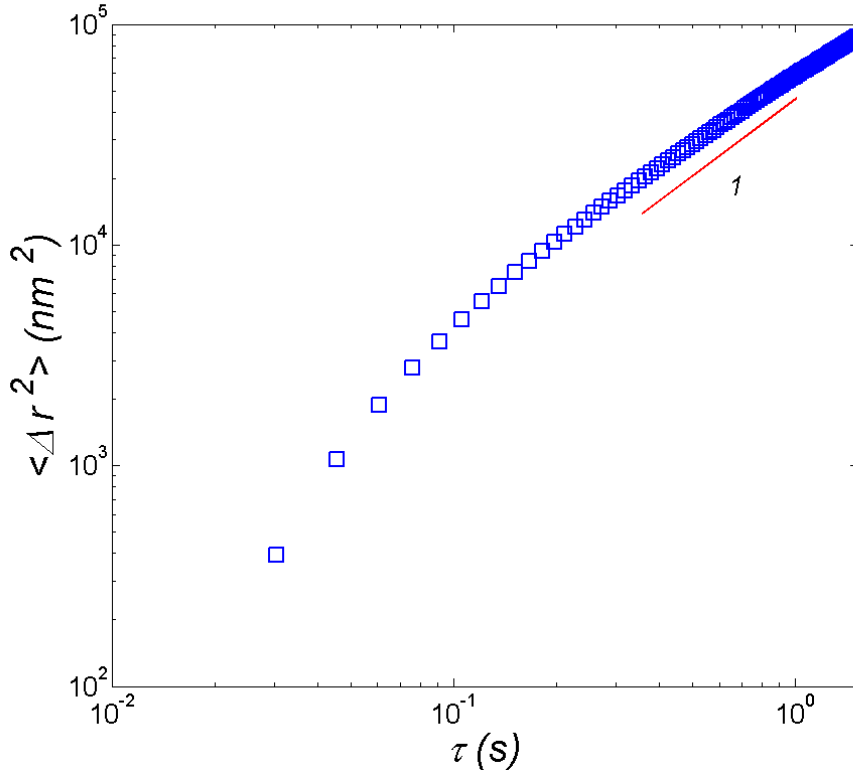


Figure 3-25. Déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ pour la solution de particules browniennes du glycérol.

3.6.2 Solide élastique

Une étape importante de la validation de notre manip consiste à vérifier sa stabilité dans le cas d'un échantillon solide tridimensionnel. En effet, les particules sont piégées dans la matrice et on s'attend à ce que les figures speckles soient figées et que la configuration des speckles ne change pas d'une image à une autre. Ainsi, le degré de corrélation $C_l(t, \tau)$ doit être constant quel que soit le temps t de prise de l'image de référence et quel que soit le retard τ et la fonction $g_2(\tau) - 1$ est un plateau.

Le matériau choisi pour nos expériences est le PDMS (PolyDiméthylSiloxane, Sylgard 184) puisque il est l'un des rares matériaux solides élastiques et transparents facile à fabriquer et à manipuler au labo. L'échantillon est préparé en utilisant des particules de silice de taille $\phi = 300$ nm en faible concentration (1×10^{-4} v/v) qu'on introduit dans l'agent pour réticuler (Sylgard 184). On mélange et on sonifie pendant 15 min pour avoir une solution homogène et pour que les particules soient bien dispersées. On rajoute à cette solution le fluide de base (élastomère) à une concentration de 1/10 (w/w) et on mélange bien jusqu'à ce qu'on ait une solution homogène. L'échantillon est dégazé afin d'enlever les bulles d'air et cuit dans une étuve à 70°C pendant 1h30 pour qu'il devienne parfaitement élastique [23].

La mesure des propriétés viscoélastiques de ce matériau et le suivi de sa réticulation ont été réalisés sur un rhéomètre MCR501 en géométrie plan/plan. La solution est visqueuse à température ambiante puis elle devient élastique quand elle est chauffée à 70°C. Ainsi on obtient un module élastique $G' = 500$ KPa au bout de 1h 30 (Figure 3-26).

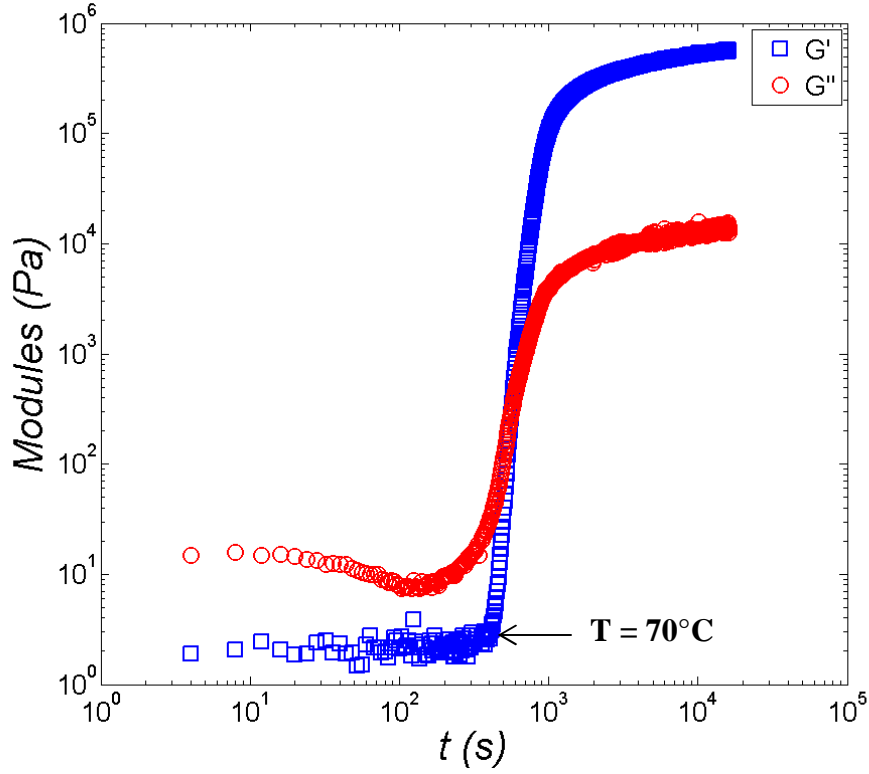


Figure 3-26. Module élastique G' et modules visqueux G'' du PDMS réticulé à 70°C dans une géométrie Peltier/plan (Rhéomètre MCR501). Essai en oscillations $\gamma = 0.1\%$, $f = 1$ Hz, montée en température de 23°C à 70°C pendant 300 s.

On constate que la fonction $C_i(t, \tau)$ du PDMS fluctue légèrement pour un retard $\tau = 0$ et quel que soit le temps t considéré autour d'une valeur moyenne bien définie. Pour des retards importants, on voit apparaître des fluctuations visibles corrélées aux oscillations de la température de période de 2000 s (Figure 3-27.a). A son tour la fonction $g_2(\tau) - 1$ présente des petites fluctuations ($Moy(g_2(\tau) - 1) = 0.45$, $\sigma = 4.8 \times 10^{-3}$ et $Var = 2.32 \times 10^{-5}$) liées au déplacement du volume diffusant $dep = 280$ nm causé par la dilation thermique du matériau $\alpha = 310 \times 10^{-6} 1/^\circ K$. Spatialement, le comportement du matériau est homogène, en l'occurrence les courbes de $g_2(\tau) - 1$ venant de différents volumes diffusants normalisées par rapport au contraste du ROI 2 se superposent parfaitement comme indiqué dans la Figure 3-27.b).

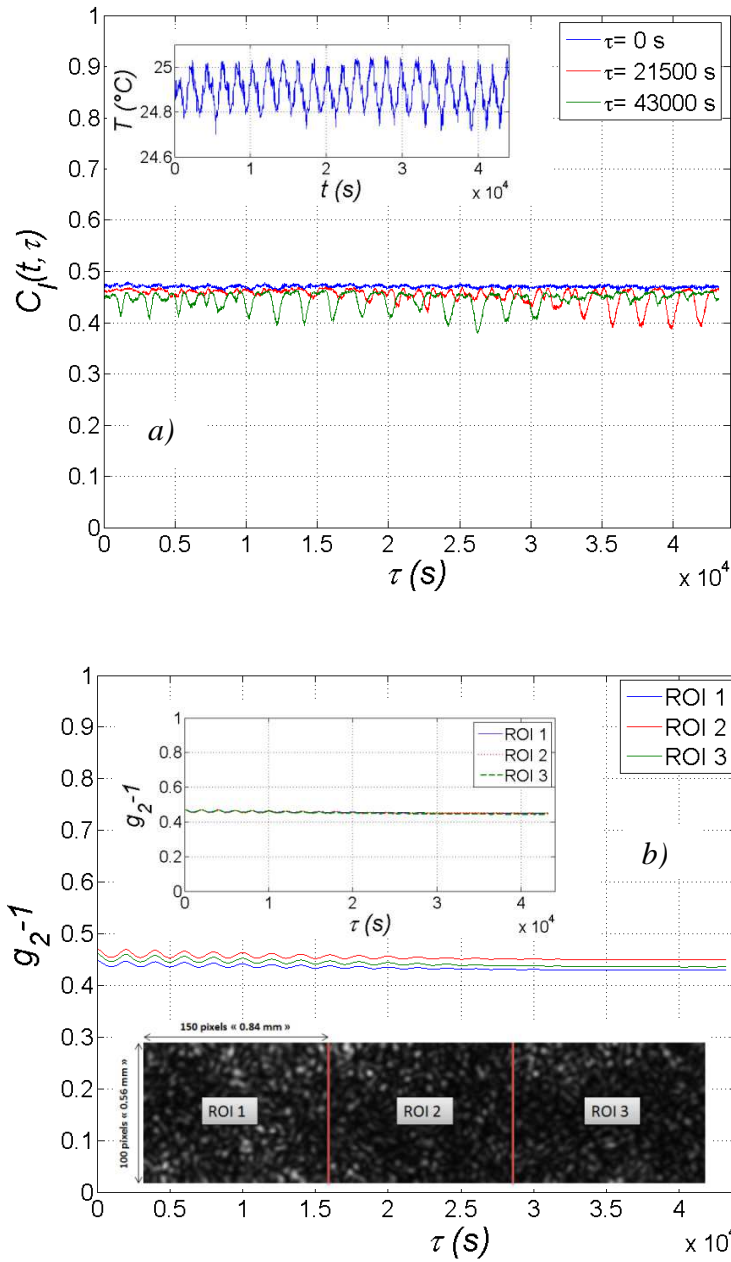


Figure 3-27. a) Degré de corrélation $C_l(t, \tau)$ pour trois retards τ , encart : Variation de la température de l'échantillon au cours du temps. b) Fonction $g_2(\tau) - 1$ pour différents ROI, encart : $g_2(\tau) - 1$ normalisé par rapport au contraste du ROI 2.

3.6.3 Suivi de la gélification d'un gel d'agarose

Une solution d'agarose (Kalys Biotec) se transforme en un gel à température ambiante. Ainsi nous voulons démontrer qu'on peut suivre la gélification de ce matériau au cours du temps avec notre expérience. Des particules sphériques diffusantes de taille $\phi = 2 \mu\text{m}$ sont introduite dans l'eau déminéralisée ($T = 55^\circ\text{C}$, Conductivité de $1.4 \mu\text{S/cm}$ à 23°C). On

mélange pendant 15 min pour avoir une solution homogène et pour que les particules soient bien dispersées. A cette solution, on rajoute de l'agarose en poudre et on mélange bien pendant 2 h environ jusqu'à ce qu'on ait une solution homogène. Afin que les particules soient complètement figées une fois que la gélification sera terminée, la concentration choisie en agarose est de 1.5 % (w/w) ce qui donne une taille des pores du gel qui est de l'ordre $\phi \approx 400$ nm [24]. La concentration en particules est très faible (environ 0.05 % (v/v)) pour rester dans l'hypothèse de la diffusion simple.

3.6.3.1 Rhéométrie

La viscosité de la solution à 50° étant proche de celle de l'eau, on n'a pas pu obtenir clairement la transition sol-gel en rhéométrie. Par contre, le suivi de la maturation du gel a été possible.

La température de l'échantillon est maintenue à 23°C et le suivi de la gélification est poursuivi en effectuant des tests en oscillations à une déformation $\gamma = 0.1\%$ et une fréquence $f = 1\text{Hz}$. La Figure 3-28 montre que l'échantillon mûrit à une température de 23°C. Cela se manifeste par une augmentation conséquente du module élastique par rapport au module visqueux pendant 1 heure. Ainsi pour un âge de 2.5 heure, l'échantillon devient un gel possédant une élasticité importante avec un module élastique d'environ 80 KPa.

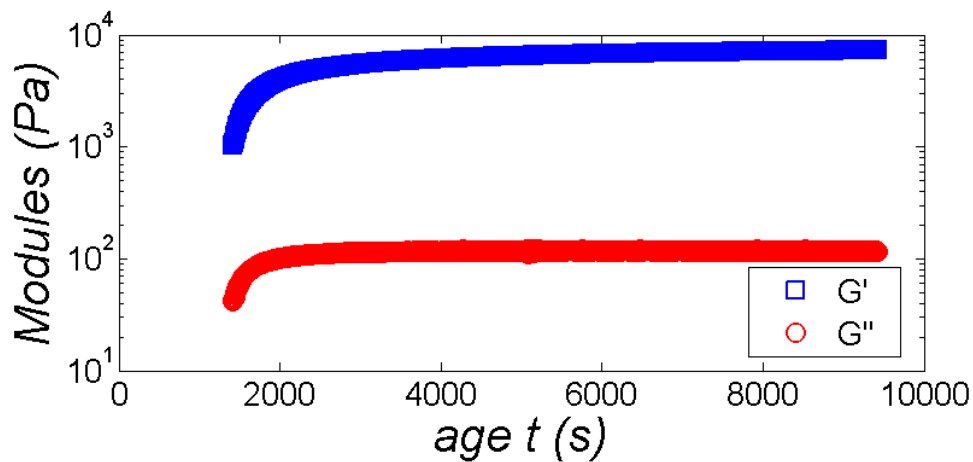


Figure 3-28. Le module élastique et visqueux en fonction de l'âge de l'échantillon pour une solution d'agarose (1.5% w/w) à 23°C. Ces résultats sont obtenus par un Rhéomètre MCR 501 en géométrie plan/plan pour une déformation $\gamma = 0.1\%$ et une fréquence $f = 1\text{Hz}$.

3.6.3.2 DLS par multispeckle

L'agarose se comporte comme un fluide newtonien à une température supérieure à 50°C. A 40°C la fonction $g_2(\tau) - 1$ décroît de façon exponentielle sur 60 s et on enregistre un temps caractéristique $\tau_c \approx 24$ s (Figure 3-29.a). Le fluide commence après à gélifier et le gel est formé après 1 heure en très bon accord avec la rhéométrie. Le gel devient de plus en plus élastique et les fonctions $g_2(\tau) - 1$ présentent des chutes de corrélation moins importantes en fonction de l'âge t_w du gel. Au bout de 49h, la réaction de gélification de l'agarose se termine et les particules de silice sont complètement figées dans la matrice. Ainsi, on récupère une fonction $g_2(\tau) - 1$ Constante quel que soit le retard τ considéré en référence à la Figure 3-29.b]. Ce gel pourrait être utilisé en tant que matériau de substitution au solide parfait introduit dans le paragraphe [3.6.2].

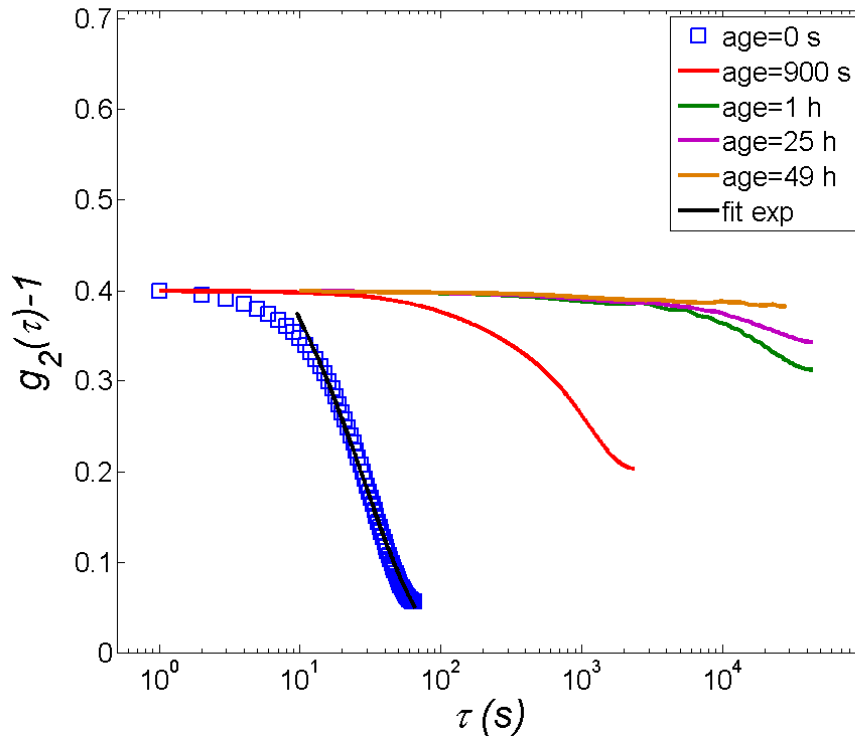


Figure 3-29. Suivi de la gélification d'une solution d'agarose en utilisant le montage de DLS par multispeckle à $\theta = 90^\circ$. En bleu et en rouge : la fonction $g_2(\tau) - 1$ pendant une trempe de température de 40°C à 23°C, t_w âge de l'agarose après préparation. Âge=1h : la fonction $g_2(\tau) - 1$ une fois la température de l'échantillon stabilisée à 23°C. Les résultats sont moyennés sur 10000 pixels.

3.6.4 Matériau hétérogène (Polycristal du Pluronic F108)

Le matériau utilisé ici est issu de la cristallisation des micelles de Pluronic F108 sous l'effet de la température, formant un polycristal constitué de grains solides de taille micrométrique et de joints de grain liquides de taille nanométrique (Figure 3-30) [25] [26].

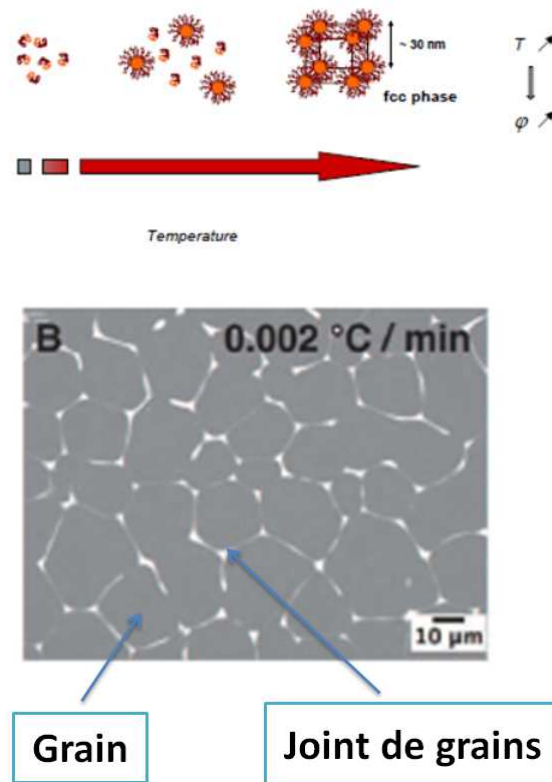


Figure 3-30. Formation du polycristal du Pluronic F108. Application d'une rampe de température de 0.002°C/min de 3°C à 23°C [25].

Pour suivre la dynamique microscopique de ce matériau, des particules de silice de 30 nm avec une concentration de (1% v/v) sont introduites dans l'eau milli-q. Les particules sont dispersées par agitateur magnétique pendant 30 min puis stockée à 3°C. On rajoute ensuite du F108 à une concentration de 32% w/w et on laisse l'échantillon à 3°C pendant 5 jours. Ensuite, la solution est filtrée (0.45μm), injectée dans une cuvette de spectrophotomètre puis mise dans un bain Lauda à 1°C pendant quelques heures (2h) pour éliminer les bulles d'air. Enfin, une rampe lente de 0.02°C/min (1° à 22°) est appliquée pour fabriquer le polycristal.

3.6.4.1 Rhéométrie

Dans la Figure 3-31, on observe que le polycristal du Pluronic F108 a un module élastique plus important que son module visqueux. Le module élastique est pratiquement indépendant de la fréquence, par contre, le module visqueux diminue lorsque la fréquence augmente $f \geq 0.1\text{Hz}$.

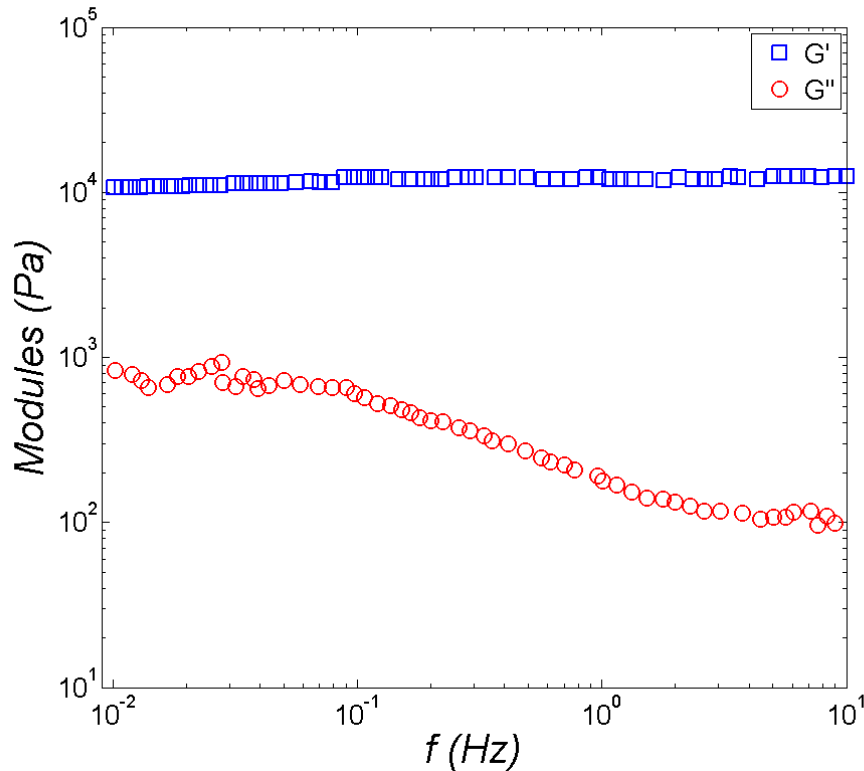


Figure 3-31. Module élastique et visqueux en fonction de la fréquence pour le polycristal du Pluronic F108. La déformation appliquée $\gamma = 0.1\%$ et la température de mesure est de 23°C .

La Figure 3-32 montre la variation des modules complexes en fonction de la déformation appliquée. On distingue l'existence de quatre régions de différents comportements. Pour $\gamma \leq 0.3\%$, le module élastique ainsi que le module visqueux sont constants. Le comportement du matériau est alors élastique. Pour $0.3\% < \gamma \leq 1\%$, le module élastique reste constant tandis que le module visqueux augmente en fonction de la déformation appliquée. Pour $1\% < \gamma < 5\%$, le module élastique diminue et le module visqueux augmente en fonction de la déformation jusqu'au croisement des modules pour une déformation de 5%. La dernière région se manifeste pour des déformations $\gamma > 5\%$ et est caractérisée par un module visqueux plus important que le module élastique. Le comportement du matériau devient fluide.

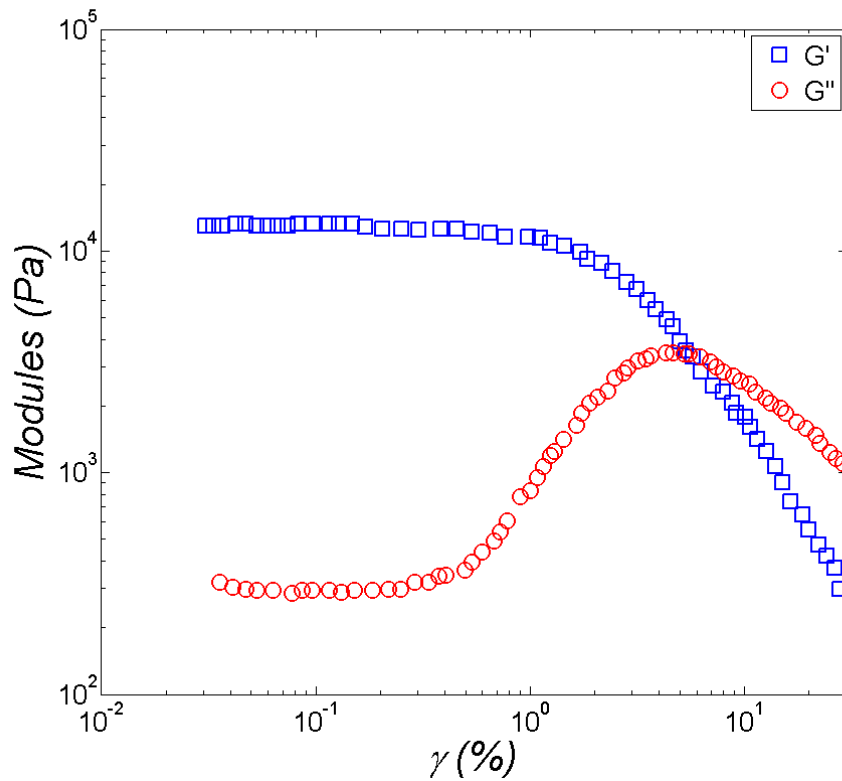


Figure 3-32. Module élastique et visqueux en fonction de la déformation pour le polycristal du Pluronic F108. La fréquence appliquée $f = 0.5 \text{ Hz}$ et la température de mesure est de 23°C .

3.6.4.2 DLS par multispeckle

La Figure. 3-33 représente le degré de corrélation $C_I(t, \tau)$ en fonction du temps t et pour trois valeurs de retard τ . Contrairement à un fluide Newtonien, $C_I(t, \tau)$ de la Figure. 3-33 n'est pas constant en fonction du temps. On observe l'existence d'une zone temporelle $t \leq 1500 \text{ s}$ où le $C_I(t, \tau)$ est constant pour des petits retards, par contre il commence à dévier pour des retards relativement grand. La déviation devient ensuite importante surtout à retard élevé. C'est une signature de la présence d'une évolution de l'échantillon. Pour des temps de l'ordre de 10000 s , on semble tendre vers une saturation du $C_I(t, \tau)$. Pour mieux comprendre la dynamique de ce matériau, on trace la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ pour différents âges de l'échantillon.

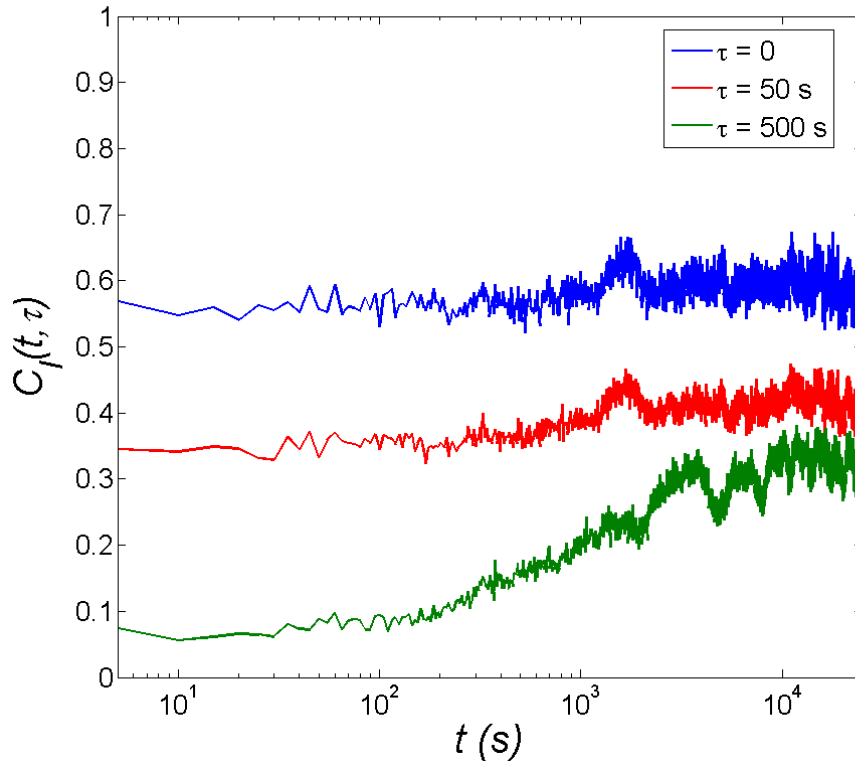


Figure. 3-33. Le degré de corrélation en fonction du temps pour un polycristal du Pluronic F108. Le début de l'expérience correspond à la fin de l'application de la rampe de température. Les données sont issues d'un seul ROI de taille de 50×100 pixels. Seuls trois retards sont représentés pour alléger la figure.

Dans la Figure 3-34.(a), on montre la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ en fonction du retard pour différents âges t_w . Les fonctions de corrélation d'intensité décroissent de manière exponentielle. La décroissance est d'autant plus rapide que l'âge de l'échantillon est petit. Il s'agit d'une dynamique spontanée de l'échantillon qui évolue en fonction de l'âge. On note que l'échantillon ne présente pas de plateau à petit retard, signature de l'existence d'une autre dynamique qu'on présentera un peu plus tard. La Figure 3-34.b qui représente le temps de décroissance en fonction de l'âge de l'échantillon montre que le vieillissement suit une loi en puissance $\tau_c = t_w^{0.9}$ pour $t_w \leq 3000s$ [27]. Au-delà de cet âge l'évolution du temps de décroissance devient moins important et on semble à nouveau tendre vers un plateau.

La décorrélation de $g_2(\tau) - 1$ indique qu'on sonde la dynamique microscopique des joints de grains et pas celle des grains puisque les résultats rhéométriques indiquent que le matériau se comporte comme un solide lors d'un balayage en fréquence. Pour investiguer cet effet, on a augmenté la fréquence d'acquisition de la caméra, pour obtenir la dynamique rapide.

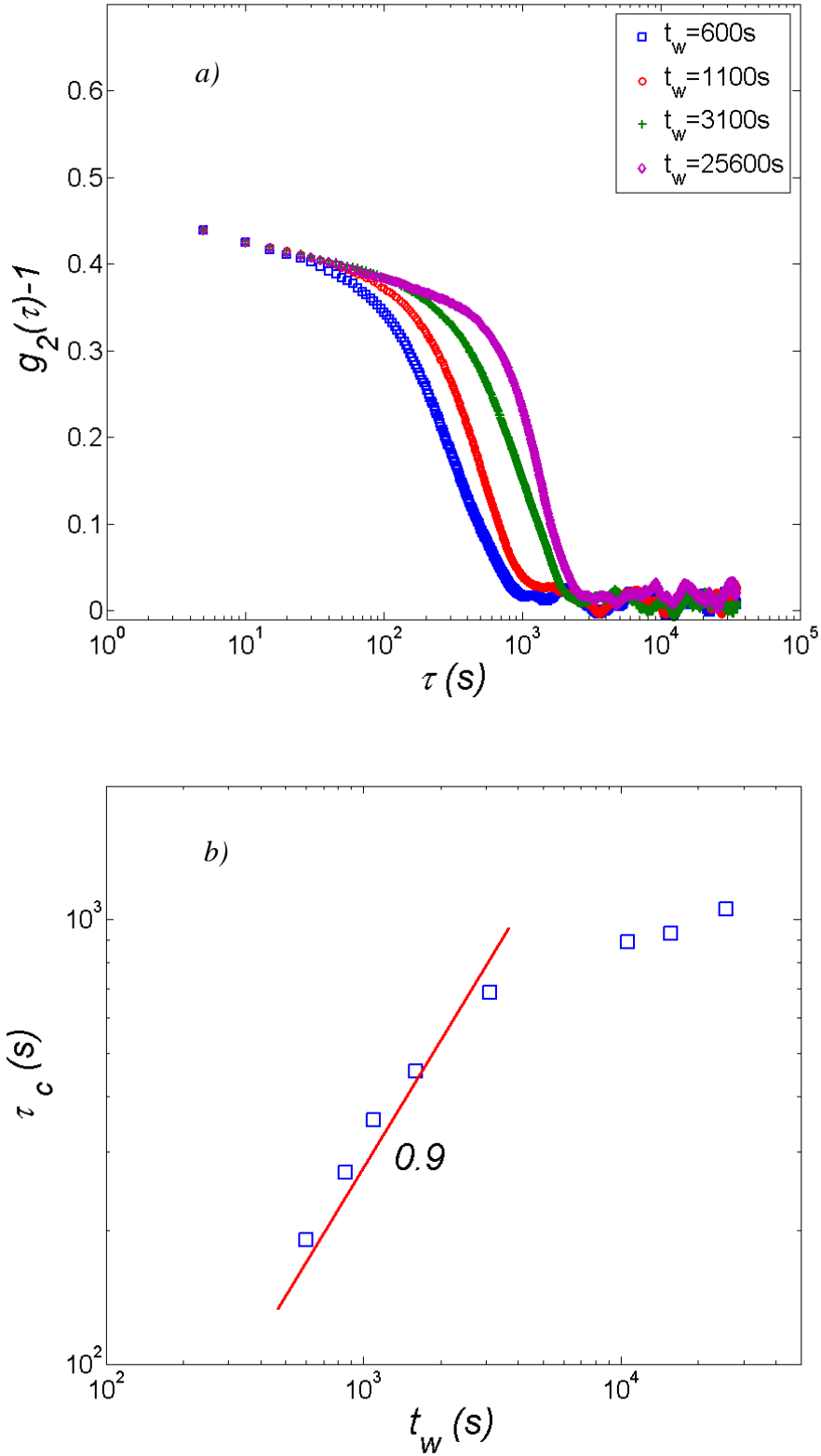


Figure 3-34. a) La fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction du retard τ pour différents âges de l'échantillon t_w . Ces résultats sont issus de la moyenne temporelle de $C_I(t, \tau)$. b) Le temps de décroissance τ_s du $g_2(\tau)-1$ en fonction de l'âge de l'échantillon.

La Figure 3-35.(a) représente le déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ en fonction du retard τ pour le Polycristal du Pluronic F108 à $T=23^\circ\text{C}$. On remarque l'existence de deux dynamiques : La première, pour des retards petits $\tau \leq 10\text{s}$ et pour des déplacements carrés moyens petits $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle < 2000\text{ nm}^2$. Les sondes se déplacent de façon très sous-diffusive $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \propto \tau^{0.5}$. Il s'agit d'un mouvement de faible amplitude des sondes. La seconde dynamique présente un régime légèrement sous diffusif avec une pente comprise entre 0.75 et 1. Pour interpréter ces résultats il serait particulièrement intéressant de modifier la topologie du système et d'en observer l'effet sur la dynamique des traceurs.

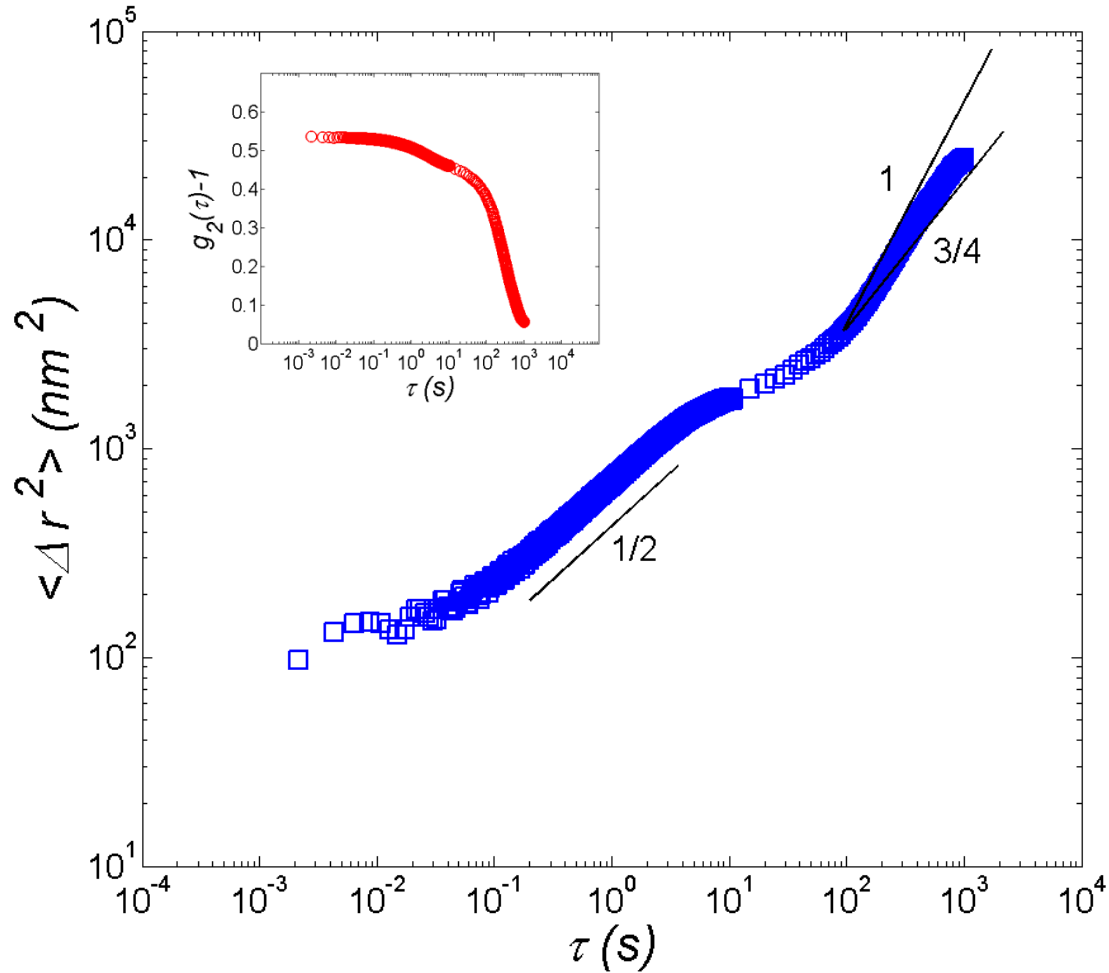


Figure 3-35. Le déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ en fonction du retard τ pour le polycristal du Pluronic F108 à $T=23^\circ\text{C}$ et pour un age $t_w = 600\text{s}$. Les données présentées sont calculées dans un seul ROI de taille 50×100 pixel. Encart : La fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction du retard τ .

3.7 Conclusions

La diffusion dynamique de la lumière par multispeckle résolue spatialement est une technique adaptée pour sonder la dynamique microscopique des matériaux hétérogènes à une échelle de longueur donnée par le vecteur d'onde. Le calcul de la fonction de corrélation d'intensité sur plusieurs régions du volume diffusant de l'échantillon et l'utilisation de l'algorithme TRC permet de distinguer les hétérogénéités temporelles de la dynamique. La qualité de la mesure est fortement dépendante du mode du laser et de sa stabilité, de la qualité des différentes composantes optiques (lentilles, géométrie, caméra) et de la stabilité de la température. La technique utilisée permet de suivre la gélification des matériaux de l'état visqueux jusqu'à la formation d'un gel. Il est intéressant de voir que l'application de notre système sur un matériau hétérogène (Polycristal du pluronic F108) permet de sonder la dynamique microscopique des joints de grains.

Références

- [1] S. Houard et L. Dettwiller, *Optique*. Bruxelles: De Boeck, 2011.
- [2] S. J. Kirkpatrick, D. D. Duncan, et E. M. Wells-Gray, « Detrimental effects of speckle-pixel size matching in laser speckle contrast imaging », *Opt. Lett.*, vol. 33, n° 24, p. 2886–2888, 2008.
- [3] J. W. Goodman, « Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications », *Speckle Phenom. Opt. Theory Appl. Joseph W Goodman ISBN 0-9747077-9-1 Publ. Roberts Co. Greenwood Village CO USA 2007*, vol. -1, 2007.
- [4] V. Viasnoff, F. Lequeux, et D. J. Pine, « Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: a tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 73, n° 6, p. 2336–2344, 2002.
- [5] B. J. Berne et R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Courier Dover Publications, 2000.
- [6] W. H. Press, *Numerical recipes the art of scientific computing*. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 2007.
- [7] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, et S. Mazoyer, « Time-resolved correlation: a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 1, p. S257, 2003.
- [8] J. W. Goodman, « Statistical properties of laser speckle patterns », in *Laser Speckle and Related Phenomena*, Springer Berlin Heidelberg, 1975, p. 9–75.
- [9] C. Beck, W. Härtl, et R. Hempelmann, « The glass transition of charged and hard sphere silica colloids », *J. Chem. Phys.*, vol. 111, n° 17, p. 8209–8213, nov. 1999.
- [10] A. J. Liu et S. R. Nagel, « Nonlinear dynamics: Jamming is not just cool any more », *Nature*, vol. 396, n° 6706, p. 21–22, nov. 1998.
- [11] F. Scheffold et P. Schurtenberger, « Light Scattering Probes of Viscoelastic Fluids and Solids », *Soft Mater.*, vol. 1, n° 2, p. 139–165, janv. 2003.
- [12] P. N. Pusey et W. Van Megen, « Dynamic light scattering by non-ergodic media », *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 157, n° 2, p. 705–741, juin 1989.
- [13] J.-Z. Xue, D. J. Pine, S. T. Milner, X. -l. Wu, et P. M. Chaikin, « Nonergodicity and light scattering from polymer gels », *Phys. Rev. A*, vol. 46, n° 10, p. 6550–6563, nov. 1992.
- [14] K. Schätzel, « Accuracy of photon correlation measurements on nonergodic samples », *Appl. Opt.*, vol. 32, n° 21, p. 3880–3885, 1993.
- [15] F. Scheffold, S. E. Skipetrov, S. Romer, et P. Schurtenberger, « Diffusing-wave spectroscopy of nonergodic media », *Phys. Rev. E*, vol. 63, n° 6, p. 061404, mai 2001.
- [16] S. Romer, F. Scheffold, et P. Schurtenberger, « Sol-Gel Transition of Concentrated Colloidal Suspensions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, n° 23, p. 4980–4983, déc. 2000.
- [17] K. N. Pham, S. U. Egelhaaf, A. Moussaïd, et P. N. Pusey, « Ensemble-averaging in dynamic light scattering by an echo technique », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, n° 7, p. 2419–2431, juill. 2004.
- [18] P. Zakharov, F. Cardinaux, et F. Scheffold, « Multispeckle diffusing-wave spectroscopy with a single-mode detection scheme », *Phys. Rev. E*, vol. 73, n° 1, p. 011413, janv. 2006.
- [19] Press, Athanasios Papoulis, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*, 3rd éd. New York: Mcgraw-Hill College; 3rd edition (February 1, 1991), 1991.
- [20] B. J. Berne et R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Courier Dover Publications, 2000.

- [21] L. Cipelletti et D. A. Weitz, « Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 70, n° 8, p. 3214–3221, 1999.
- [22] F. Ferri, G. Righini, et E. Paganini, « Inversion of low-angle elastic light-scattering data with a new method devised by modification of the Chahine algorithm », *Appl. Opt.*, vol. 36, n° 30, p. 7539–7550, 1997.
- [23] E. F. Vansant, P. V. D. Voort, et K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. Elsevier, 1995.
- [24] M. Maaloum, N. Pernodet, et B. Tinland, « Agarose gel structure using atomic force microscopy: gel concentration and ionic strength effects », *Electrophoresis*, vol. 19, n° 10, p. 1606–1610, 1998.
- [25] N. Ghofraniha, E. Tamborini, J. Oberdisse, L. Cipelletti, et L. Ramos, « Grain refinement and partitioning of impurities in the grain boundaries of a colloidal polycrystal », *Soft Matter*, vol. 8, n° 23, p. 6214–6219, mai 2012.
- [26] E. Tamborini, N. Ghofraniha, J. Oberdisse, L. Cipelletti, et L. Ramos, « Structure of Nanoparticles Embedded in Micellar Polycrystals », *Langmuir*, vol. 28, n° 22, p. 8562–8570, juin 2012.
- [27] L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D. A. Weitz, E. E. Pashkovski, et M. Johansson, « Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter », *Faraday Discuss.*, vol. 123, p. 237–251, janv. 2003.

Chapitre 4

4 RhéoSpeckle

Sommaire

4	RhéoSpeckle	112
4.1	Introduction	113
4.2	Mesure des déplacements rigides des speckles	113
4.2.1	Méthode de calcul des déplacements	113
4.2.1.1	Calcul de la fonction de corrélation croisée	114
4.2.1.2	Résolution et sources d'erreurs dans une expérience de PIV	116
4.3	Evaluation du système RhéoSpeckle sur un solide élastique	120
4.3.1	Mesure du champ de déplacement d'un solide	120
4.3.1.1	Translation homogène d'un solide	120
4.3.1.2	Rotation solide	122
4.3.1.3	Cisaillement simple	124
4.3.2	Elasticité macroscopique/microscopique	125
4.3.2.1	Rhéométrie.....	126
4.3.2.2	RhéoSpeckle	127
4.4	Evaluation du système RhéoSpeckle sur un fluide Newtonien	129
4.4.1	Mesure du champ de vitesse pour un fluide newtonien	131
4.4.2	Dynamiques microscopiques.....	134
4.4.2.1	Au repos.....	134
4.4.2.2	Sous cisaillement	135
4.4.2.3	Algorithme de correction de drift sur la fonction de corrélation.....	136
4.4.2.4	Tests de l'algorithme de correction du drift sur des images synthétiques....	138
4.4.2.5	Fonction de corrélation d'intensité dans une expérience de cisaillement simple	142
4.5	Conclusions	146

4.1 Introduction

Ce chapitre concerne la caractérisation de notre nouvelle méthode sur deux matériaux modèles : solide élastique et fluide Newtonien.

On présente d'abord la méthode permettant de déterminer les déplacements microscopiques à partir des images de speckles. Les déplacements microscopiques sont ensuite déterminés expérimentalement pour différents types de sollicitations afin d'évaluer les performances et caractéristiques du système expérimental. Le comportement élastique microscopique est évalué et comparé à l'élasticité macroscopique obtenue avec le rhéomètre.

Enfin, l'étude de la dynamique microscopique d'une solution brownienne sous cisaillement est effectuée. Dans un premier temps le champ de vitesse est calculé puis la dépendance de la fonction de corrélation d'intensité avec le taux de cisaillement est étudiée et discutée.

4.2 Mesure des déplacements rigides des speckles

4.2.1 Méthode de calcul des déplacements

Pour sonder les mouvements rigides locaux des speckles dans l'entrefer du Couette, on utilise une méthode de corrélation croisée appelée vélocimétrie par imagerie de particule (PIV) issue de la mécanique des fluides [1] [2], qu'on applique sur les images de speckles. La méthode PIV est décrite entre autres dans une série d'articles scientifiques archivés dans Milesonte series volume [3], qui contient les principaux aspects fondamentaux et pratiques de la méthode [4] [5] [6] [7]. Le livre Particle Image Velocimetry-A Practical Guide [8], et un article intéressant par Westerweel [9], (Fundamentals of Digital Particle Image Velocimetry) sont aussi une excellente source d'information sur l'utilisation de la PIV. Pour plus de détails sur la description statistique de la fonction cross-corrélation, cf. les travaux d'Adrian [10] [11] [12], Westerweel [7] [9] et Raffel et al [13].

Cette méthode est applicable pour nos images de speckle puisque elle est basée sur le principe des cross-corrélations sur une région d'intérêt (ROI) de l'image pour déterminer les déplacements. En effet, il ne s'agit pas de déterminer le déplacement de chaque particule comme en vélocimétrie par suivi de particules (PTV) [14], mais de déterminer le déplacement dans une région de l'image constituée d'intensités lumineuses. Par analogie, on considère un speckle comme une particule en référence à la Figure 4-1.

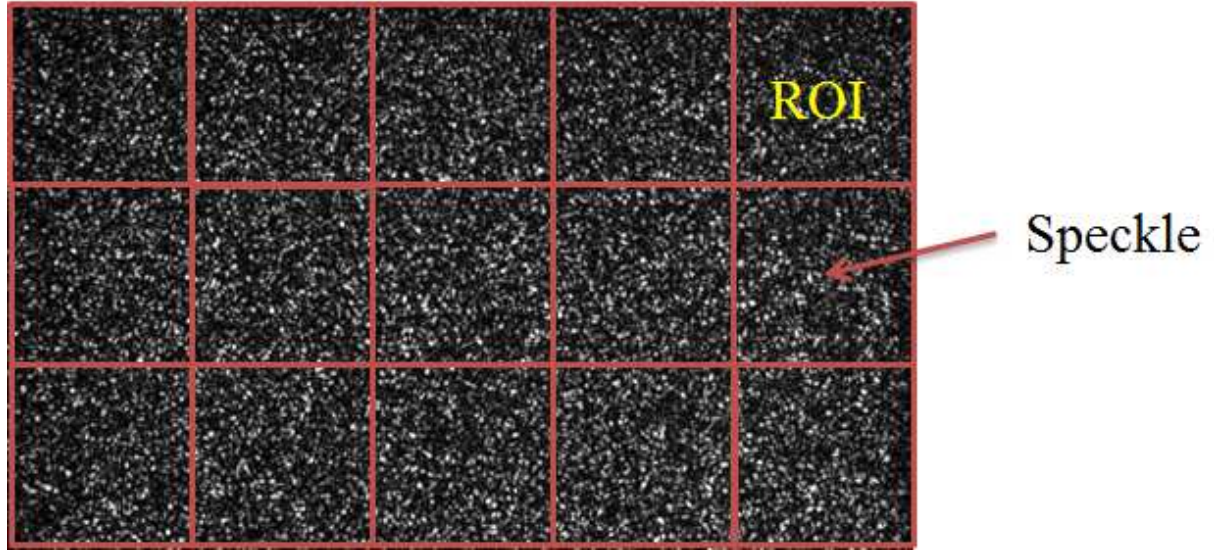


Figure 4-1. Image de Speckle divisée en plusieurs ROI. Expérience sur une solution brownienne.

4.2.1.1 Calcul de la fonction de corrélation croisée

La détermination du champ de déplacement est basée sur un principe simple de l'imagerie. Lorsqu'un objet se translate à une vitesse constante, deux photographies de cet objet à deux instants t_1 et t_2 , donc décalés de $\tau = t_2 - t_1$, montre un simple décalage spatial de la deuxième photographie par rapport à la première comme présenté dans la Figure 4-2. D'un point de vue mathématique, la recherche du décalage spatial revient à chercher la position du maximum du degré de similitude ou corrélation entre la première photographie et sa version décalée (i.e. la deuxième photographie). Cela revient à calculer la fonction de corrélation croisée entre les deux images :

$$Cor(I(t_1), I(t_2), \delta x, \delta y) = \frac{\int I(t_1, x, y) I(t_2, x + \delta x, y + \delta y) dx dy}{\sqrt{\int (I(t_1, x, y))^2 dx dy \int (I(t_2, x + \delta x, y + \delta y))^2 dx dy}} \quad 4-1$$

Où : $I(t_i, x, y)$ représente l'intensité lumineuse prise à l'instant t_i du pixel ayant pour position (x, y) .

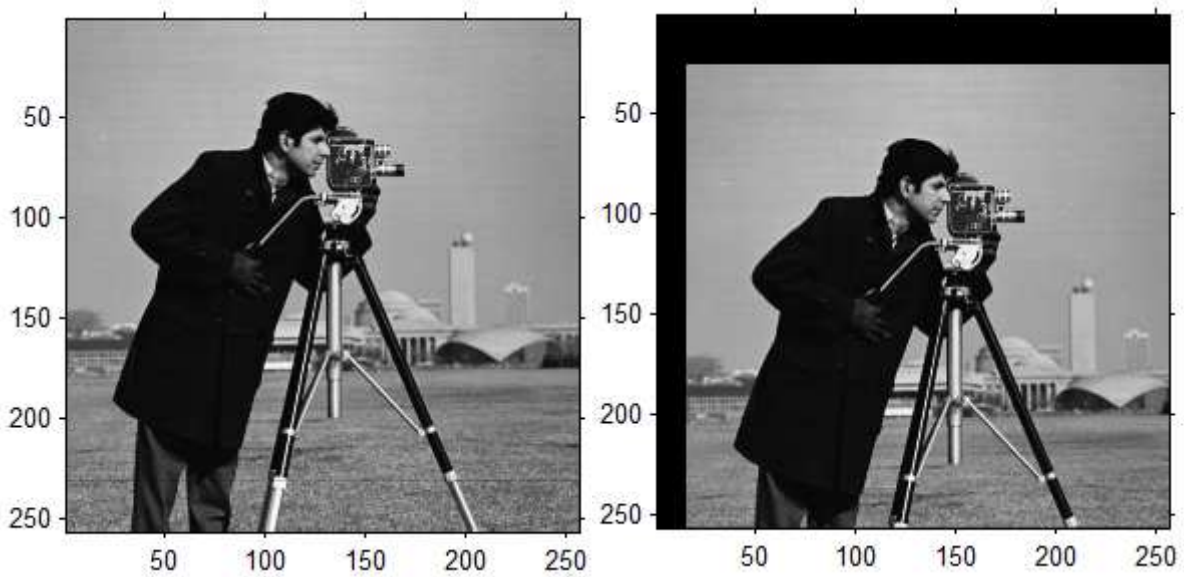


Figure 4-2. Translation homogène d'une image de photographie dans deux directions orthogonales.

Cela est valable pour le cas particulier d'un déplacement homogène. Pour un milieu continu présentant des déplacements hétérogènes spatialement, il est possible de déterminer le champ de déplacement de la même manière mais en considérant des portions de l'image, appelées Région d'Intérêt (ROI). Le choix des ROIs est un compromis entre une taille suffisamment petite permettant de résoudre les gradients de vitesse et une taille suffisamment grande pour permettre une bonne estimation statistique du déplacement local.

Le calcul de la fonction de corrélation spatiale dans l'équation [4-1] est assez coûteux en mémoire d'ordinateur et demande un temps important de calcul puisqu'il fait intervenir la convolution de deux régions de l'image pour chaque décalage δx , δy . Une méthode alternative consiste à implémenter la transformée de Fourier rapide (FFT) pour réduire le temps de calcul [15].

La détermination de la position du pic de corrélation avec une résolution inférieure au pixel est possible. Ainsi une image 8 bits, à 256 niveau de gris, est capable de fournir une précision de 1/10 ème au 1/20 ème de pixel obtenue le plus souvent d'une des trois manières suivantes : par un fit gaussien, par un fit parabolique ou par la méthode dite des barycentres (centroid en Anglais). Le fit gaussien est souvent utilisé puisque la corrélation spatiale de deux fonctions gaussiennes est une gaussienne. Cela signifie que si les intensités des speckles individuels dans la zone d'interrogation sont de forme gaussienne, la fonction de corrélation croisée peut elle aussi être approchée avec précision par une fonction gaussienne. Ceci ne se produit que dans des conditions de faible gradient de déplacement des speckles qui permettent de préserver une forme de distribution Gaussienne des intensités de speckles.

La méthode des barycentres est souhaitable quand le pic de corrélation croisée a une forme asymétrique ou irrégulière. De tels cas se produisent dans le cas des images avec des

particules de taille supérieur à 2-3 pixels ayant un ratio signal sur bruit faible (images de mauvaise qualité), ou pour un champ de déplacement à gradient élevé. La détermination d'un pic utilisant la méthode des barycentres est plus précise qu'un fit gaussien

Une méthode multi-grilles applique une approche hiérarchique en partant d'une mesure PIV régulière avec de grandes régions d'interrogation, de sorte que le plus grand déplacement sera obtenu. Par la suite, la zone d'interrogation initiale est également divisée en zones plus petites [13] [16]. La division par 4 est généralement pratiquée et adaptée pour les besoins de la FFT. Chaque zone d'interrogation plus petite est compensée par le déplacement obtenu à partir de sa zone parent d'interrogation. Ce processus est répété jusqu'à ce que la taille cible d'interrogation est atteinte (par exemple, 128x128, 64x64, 32x32, 16x16).

4.2.1.2 Résolution et sources d'erreurs dans une expérience de PIV

La résolution spatiale du déplacement est liée à la dimension du volume d'interrogation. Pour des particules réparties uniformément, le centre du volume d'interrogation peut être utilisé comme position du vecteur déplacement. La précision du déplacement dépend de la précision de la détection du pic de corrélation croisée, de la densité en particules (effet statistique), ainsi que de la qualité de l'image. Les meilleures précisions atteintes sont de l'ordre de 1/10 ème au 1/20 ème de pixel [13].

➤ Gradient de déplacement

La vélocimétrie par imagerie de particules, par définition, mesure des grandeurs moyennes à l'intérieur de la zone d'interrogation. L'existence de gradients de vitesse importants pose donc des problèmes dès lors que l'on cherche à optimiser la résolution spatiale de la méthode. En effet, la méthode la plus utilisée pour augmenter la résolution apparente du champ de vitesse est de superposer partiellement les zones d'interrogation adjacentes (overlap). Ainsi, pour un overlap de 50%, on double la résolution apparente.

On pourrait penser que cette méthode correspond simplement à une interpolation, mais ses conséquences sont plus subtiles. Une illustration de l'effet de l'overlap sur la détermination du champ de vitesse pour un fluide Newtonien est présentée dans la Figure 4-3. Il est clair que l'utilisation d'un overlap de 50%, sous-estime de façon importante le gradient de vitesse, alors qu'un overlap nul (0%) permet de mesurer le bon profil de vitesse.

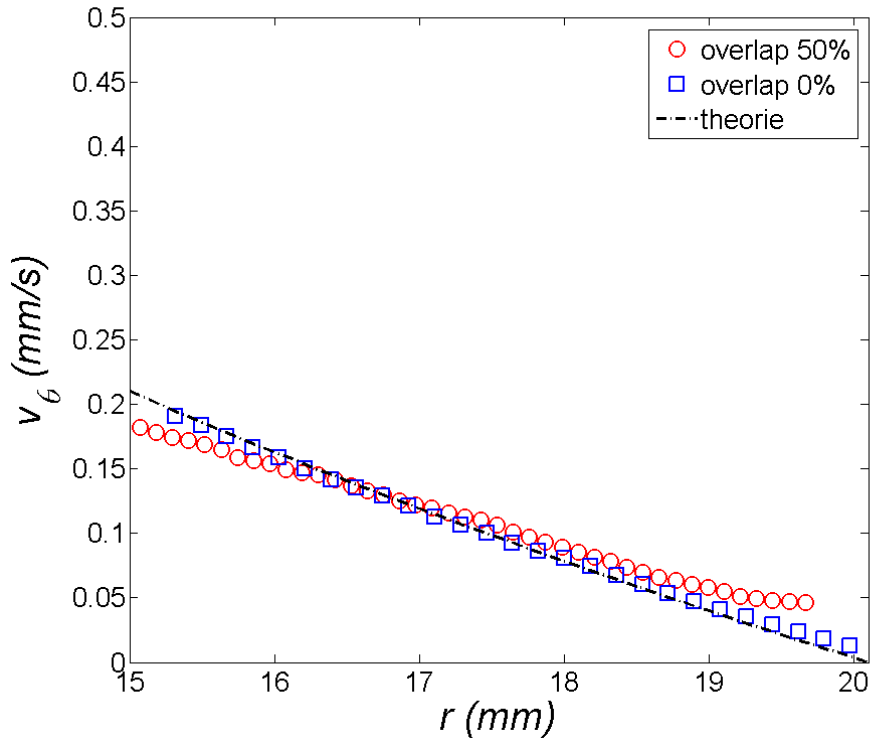


Figure 4-3. Vitesse orthoradiale en fonction du rayon pour un fluide Newtonien constitué d'une solution d'Emkarox et de particules sphériques de polystyrène de taille de 180 nm (préparation de l'échantillon : voir la sous-section 4-4). Le taux de cisaillement appliqué par le rhéomètre $\dot{\gamma}=0.05s^{-1}$.

➤ Taille des particules (taille des speckles)

La présence de grosses particules ou de speckles de taille importante, induisant des pics de corrélation croisée larges, sont un facteur réduisant la précision de l'algorithme de détection de la position du pic de corrélation. De plus, les grosses particules (speckles) ont besoin de ROI avec une taille importante pour conserver les mêmes propriétés statistiques, ce qui conduit à une réduction de la résolution spatiale. Par contre, des particules (speckles) de diamètre inférieur à 2 pixels, introduisent un biais de déplacement, appelé (peak locking en anglais), où les pics de déplacement ont tendance à rester sur des valeurs entières [17]. Plusieurs techniques sophistiquées, telles que la technique multigrille ou la technique de fenêtre en déplacement continu, ou déformation d'image itératif, ont été proposées pour surmonter ce peak locking [18] [19] [20]. Les techniques de traitement d'image peuvent être utiles pour optimiser la qualité des images à traiter.

➤ Densité des particules

La probabilité de détection de déplacements valides augmente avec la densité en particules dans la région d'interrogation. Le nombre effectif de particules présentes dans les deux

fenêtres N_p dépend du nombre total de particules présent dans le premier ROI N , de la perte dans le plan J_1 et la perte en dehors du plan. J_0 .

$$N_p = NJ_1J_0 \quad 4-2$$

Des simulations de Monte Carlo ont indiqué que $N_p > 5$ permet d'obtenir une probabilité de de détection de 95% en corrélation croisée entre deux images [5] [13]. Le procédé itératif multi-grilles améliore encore la précision en diminuant la perte en particules dans le plan d'observation.

➤ **Bruit de fond**

Un petit bruit de fond a peu d'effet sur la fonction de corrélation croisée. Il peut diminuer la valeur du pic par rapport à la ligne de base de la fonction de corrélation croisée, et élargir le pic.

➤ **Projection sur le plan image et mouvements hors du plan**

Le mouvement des particules diffusantes à travers la nappe de lumière dans un écoulement en 3D peut biaiser l'estimation du déplacement local. Ce problème est dû à la projection dans le plan image des speckles issus de particules n'ayant pas quitté la nappe laser mais ayant eu une partie de leur déplacement parallèle à l'axe optique comme l'illustre la Figure 4-4. Cet effet est d'autant plus important que l'angle de projection augmente. La simulation 3D a montré jusqu'à 16 % d'erreur sur la détermination de la vitesse [13]. Pour des images avec un grandissement important, la distance focale diminue, par conséquent l'angle de projection devient important, accroissant l'erreur liée à la projection. Un grand angle de projection peut faire varier le grandissement de l'image et il en résulte une distorsion au niveau du plan image formé sur le capteur.

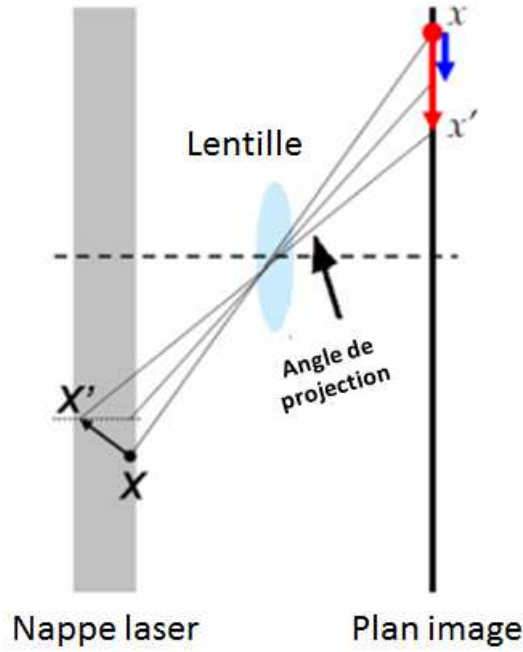


Figure 4-4. Projection sur le plan image. En rouge : le vecteur obtenu par projection. En bleu : La projection corrigée du déplacement

➤ L'épaisseur de la nappe laser et la profondeur de champ

De manière générale l'épaisseur de la nappe laser est plus petite que la profondeur de champ du système optique, permettant de déterminer le volume d'interrogation. La profondeur de champ δ_z est donnée par la relation suivante :

$$\delta_z = 4\left(1 + \frac{1}{G}\right)^2 (f/\#)^2 \lambda \quad 4-3$$

Où : $f/\#$ est l'indice d'ouverture optique

Pour notre montage, la profondeur de champ est $\delta_z = 21mm$, largement supérieure à l'épaisseur de la nappe.

Avec un fort grandissement (microscopie), la profondeur de champ peut devenir plus petite que l'épaisseur de la nappe de lumière. Par conséquent, l'épaisseur du volume d'interrogation efficace est limitée à la profondeur de champ. Dans ce cas, les particules qui se trouvent en dehors du plan focal mais dans le plan lumineux ne sont pas focalisées. Elles contribuent aux interférences de speckle mais donneront des speckles flous influençant de façon importante la corrélation croisée.

L'épaisseur du volume d'interrogation efficace détermine la tolérance au mouvement hors du plan. Plus l'épaisseur du volume efficace est grand, plus la probabilité de perte des particules

hors plan est petite. En général, le mouvement en dehors du plan estimé doit être inférieur au quart de l'épaisseur du volume.

4.3 Evaluation du système RhéoSpeckle sur un solide élastique

4.3.1 Mesure du champ de déplacement d'un solide

La qualité de la mesure du champ de déplacement de notre montage de RhéoSpeckle est testée ici sur un solide dans trois conditions de sollicitations mécaniques : tout d'abord pour une translation homogène effectuée à l'aide d'une table micro-contrôle, ensuite pour une rotation homogène contrôlée par le rhéomètre et enfin pour un cisaillement simple imposé en géométrie de Couette.

4.3.1.1 Translation homogène d'un solide

On applique à l'aide d'une platine de translation, une translation homogène sur un échantillon de PDMS collé sur une lame transparente de microscope. Pour réaliser un mouvement solide, la lame est collée sur la table de translation fixée sur le plan inférieur du rhéomètre (cf. Figure 4-5). Un faisceau laser est envoyé sur l'échantillon perpendiculairement à l'axe de rotation du rhéomètre. La lumière diffusée à 90° traverse le trou de la table de translation et est collectée comme expliqué dans le montage expérimental (Chapitre 3). Ici, il s'agit simplement de remplacer la cellule de Couette par une platine de translation.

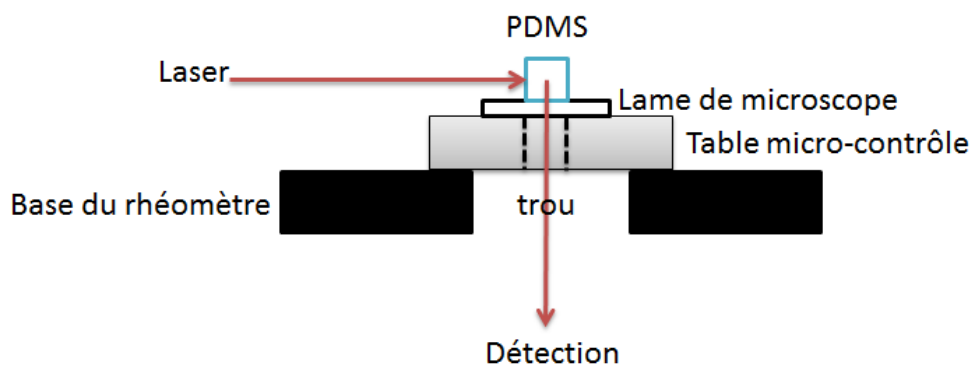


Figure 4-5 Schéma du montage pour détecter les micro-déplacements en translation homogène.

Pour mesurer le déplacement appliqué, on prend une image de référence, puis on applique une translation de 20 μm à l'aide de la platine de translation et l'on prend une deuxième image. On

répète les déplacements en enregistrant les images correspondantes. Les paires d'images sont ensuite traitées avec PIVlab afin de mesurer le déplacement local des différents ROI.

Un exemple de deux images montrant un déplacement de $20\mu\text{m}$ est donné sur la Figure 4-6.

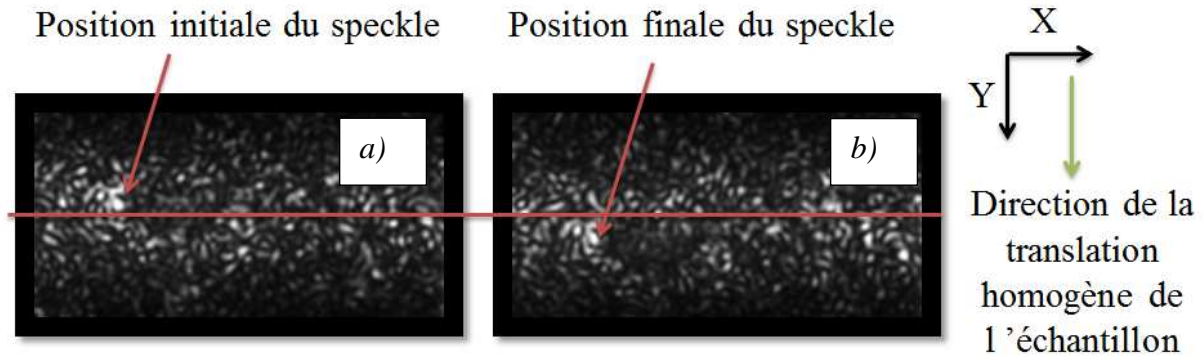
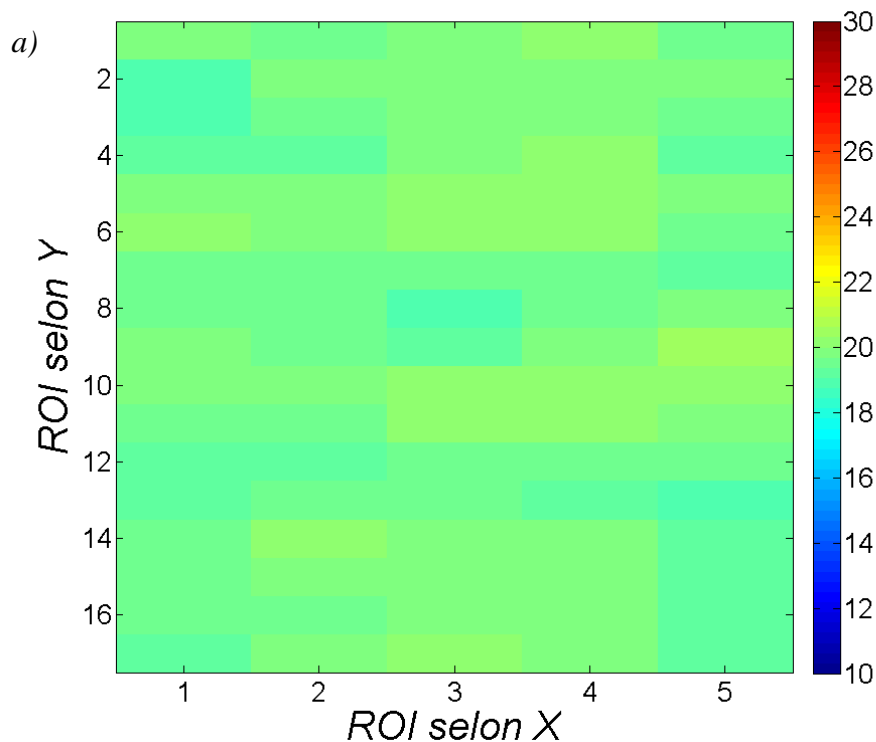


Figure 4-6. Translation homogène d'un solide (PDMS). a) Image de speckles initiale. b) image de speckles translatée de $260\mu\text{m}$ pour que la translation soit visible sur l'image.

Sur la Figure 4-7 est représenté les déplacements X-Y des ROI calculés par PIVlab à partir de deux images de speckle provenant d'un déplacement de 20 micromètres. Les couleurs indiquent l'amplitude du déplacement, allant du bleu ($10\mu\text{m}$) au rouge ($30\mu\text{m}$). L'axe Y correspond à la direction de la translation imposée et l'axe X à celle du faisceau lumineux envoyé.



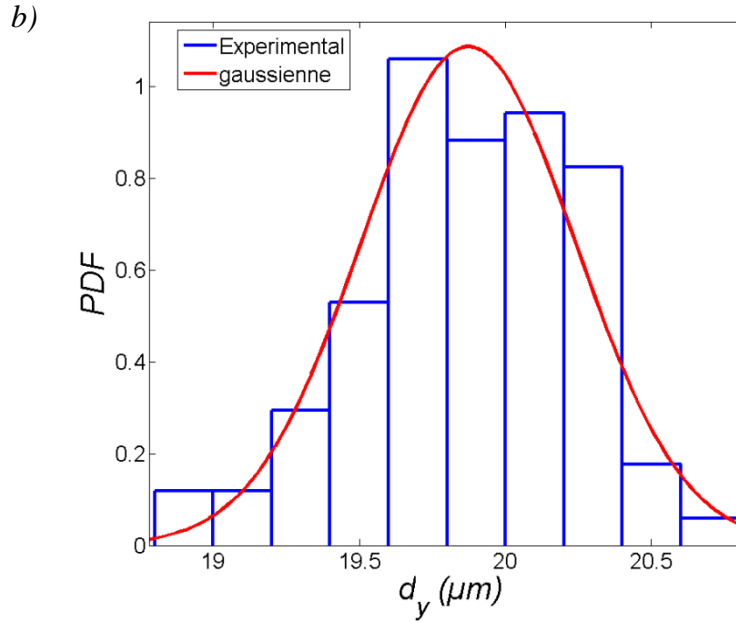


Figure 4-7. a) Cartographie des micro-déplacements en fonction de la position du ROI, suite à une translation homogène du volume diffusant de $20\mu\text{m}$. b) Fonction de densité de probabilité des déplacements. En rouge un fit gaussien. L'échantillon utilisé est un PDMS réticulé (solide).

Le déplacement mesuré sur l'image de speckle est uniforme sur tout le volume diffusant. Le déplacement moyen enregistré est de $19.87\mu\text{m}$, en excellent accord avec le déplacement appliqué de $20\mu\text{m}$. La fonction de densité de probabilité des déplacements mesurés est une gaussienne de variance de $0.13\mu\text{m}^2$ (Figure 4-7.b).

4.3.1.2 Rotation solide

L'échantillon de PDMS est préparé dans un flacon plastique de 50 mm de diamètre. Une fois la réticulation de PDMS terminée, un disque d'épaisseur 5mm est coupé et collé sur une géométrie (plan) de 50 mm de diamètre (Figure 4-8). On enregistre une première image puis on impose un déplacement angulaire de quelques milliradians grâce au rhéomètre, puis on enregistre une deuxième image. Cette opération est répétée plusieurs fois pour vérifier la répétabilité de l'expérience.

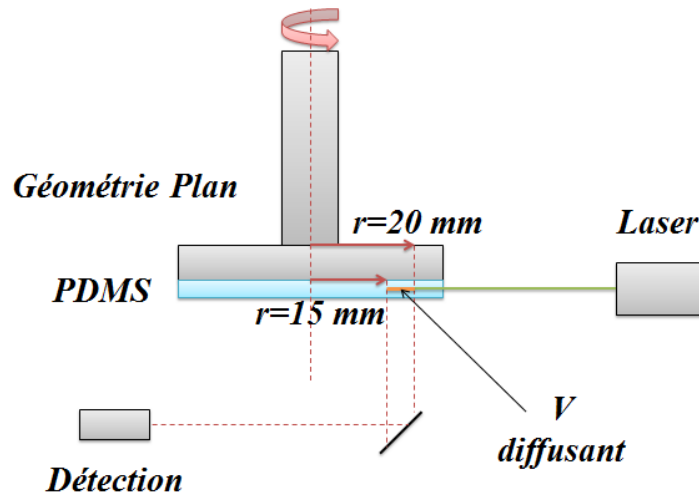


Figure 4-8. Schéma du montage pour détecter les micro-déplacements en rotation solide.

La Figure 4-9 montre le déplacement en fonction de la distance par rapport au centre de la géométrie utilisée. Plusieurs valeurs de rotations sont imposées de telle sorte à vérifier la qualité des mesures des micro-déplacements avec notre expérience.

Trois positions ont été imposées respectivement à 0,3mrad, 0,5mrad et 1mrad. La Figure 4-9 montre le déplacement de chacun des speckles en fonction du rayon r . On voit clairement que le déplacement varie bien de manière linéaire en fonction du rayon. Le bruit de la mesure est en moyenne de 4 %. La rotation la plus petite mesurable avec notre expérience est d'environ 0.1 mrad.

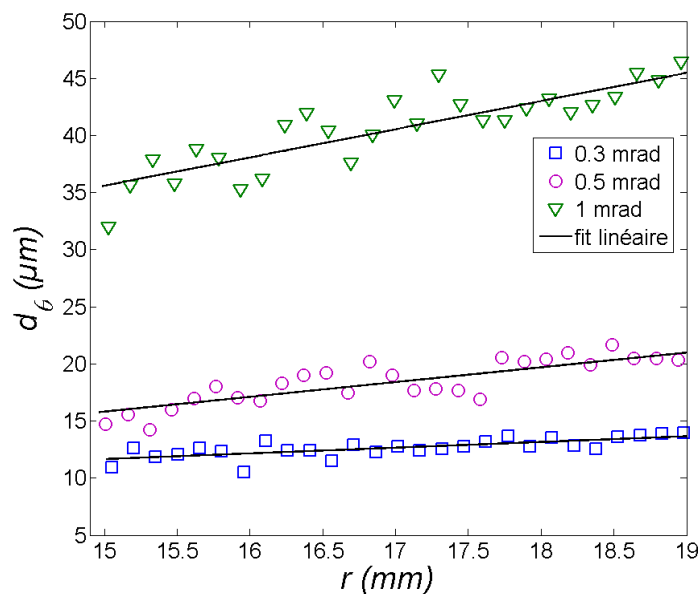


Figure 4-9. Composante horizontale du déplacement U en fonction de la position par rapport au centre de la géométrie r . Les rotations appliquées sont de 0.3 mrad, 0.5 mrad et 1 mrad. En noir un fit linéaire.

4.3.1.3 Déformation de cisaillement simple

Lors des deux essais précédents, les images de speckle bougeaient en bloc puisque on appliquait un déplacement solide. On s'intéresse maintenant au cas d'un cisaillement simple. On applique une déformation homogène de 0.32 % sur un échantillon de PDMS préalablement fabriqué à l'intérieur de la géométrie de Couette. Comme expliqué précédemment (chapitre 3), une image speckle de référence de l'échantillon au repos est prise avant d'imposer la déformation et prendre ensuite l'image speckle résultante de la déformation de l'échantillon (cf. Figure 4-10). L'application de l'algorithme PIV à ces deux images permet d'extraire le champ de déplacement dans l'entrefer comme le montre la Figure 4-11. La ligne rouge est la courbe théorique du déplacement pour un solide en géométrie de Couette

$$d_{\theta}(r) = \frac{\theta R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} \left(\frac{R_e^2}{r} - r \right) \quad 4-4$$

avec θ représentant l'angle de déflexion appliqué par le rhéomètre.

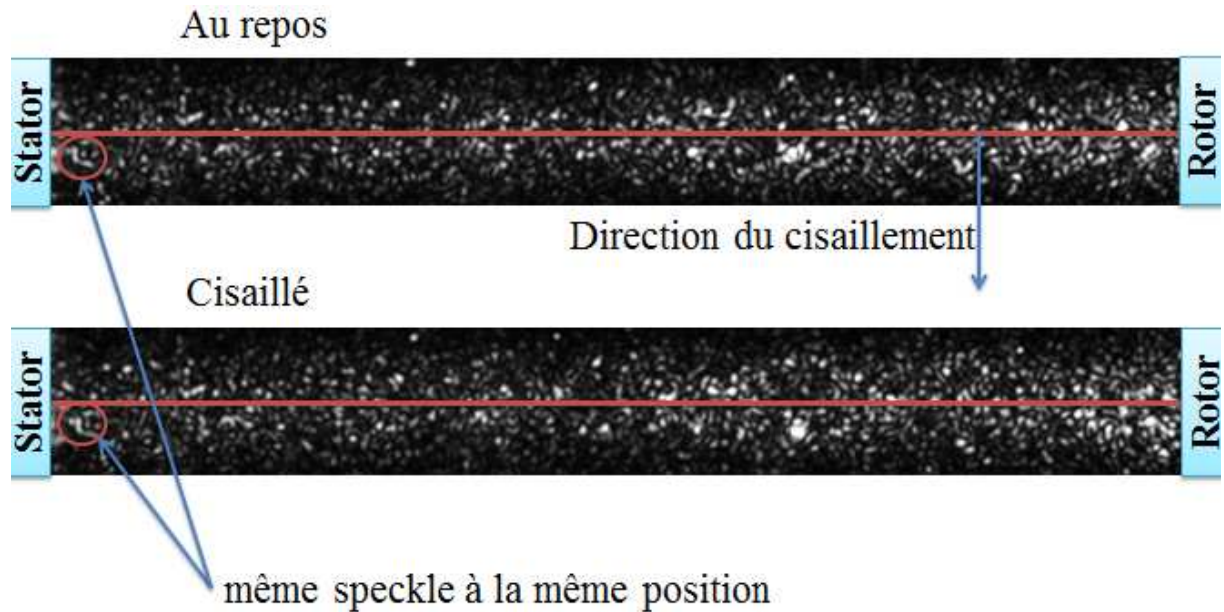


Figure 4-10. Effet d'un cisaillement sur les images de speckles. Même profil de speckles au voisinage du stator et profil différent au voisinage du rotor.

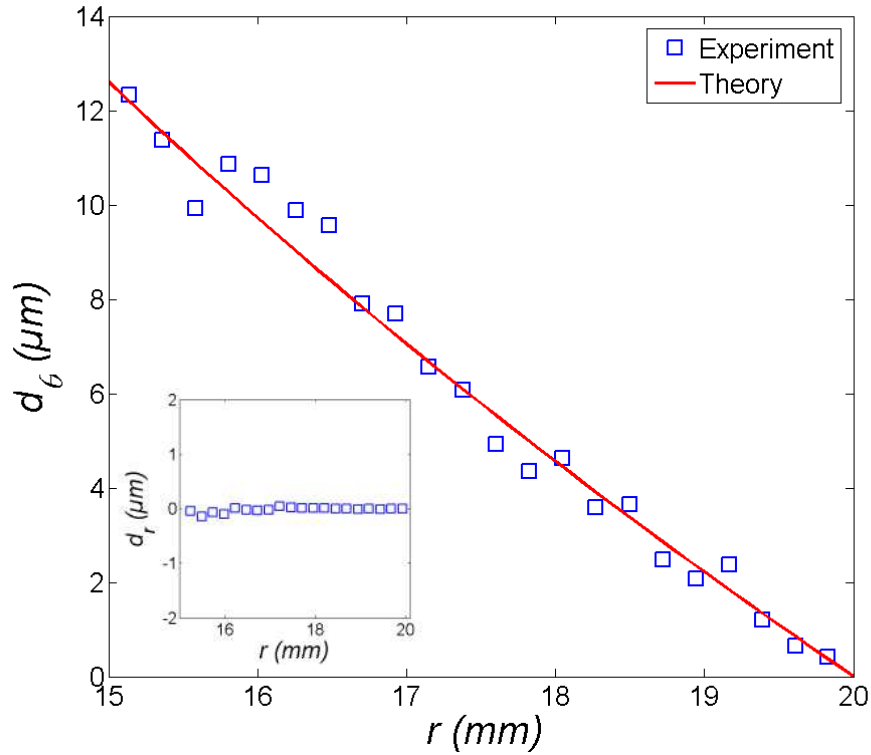


Figure 4-11. Profil du déplacement orthoradial en géométrie de Couette. Les carrés sont les déplacements mesurés par PIVlab entre deux images speckles (au repos et après application de la déformation). La courbe en rouge est la courbe théorique du déplacement (l'équation [4-4]). L'encart montre le déplacement radial.

La Figure 4-11 montre un très bon accord théorie-expérience, avec une décroissance non linéaire du déplacement mesuré en fonction du rayon. Le déplacement mesuré au voisinage du rotor est de 12.3 μm en très bon accord avec celui appliqué (12.5 μm). Comme attendu, la valeur du déplacement tend vers zéro au voisinage du stator, montrant l'adhérence du PDMS avec la paroi de la cellule de Couette. Le déplacement radial est nul sur tout le rayon du Couette (encart de la Figure 4-11).

4.3.2 Elasticité macroscopique/microscopique

Lors de l'application d'un cisaillement de grande amplitude, la microstructure du matériau réagit en s'arrangeant différemment de l'état initial. Ce changement dans la microstructure peut être réversible ou irréversible. On parle alors d'élasticité dans le premier cas et de plasticité dans le second. Notre méthode permet en principe de déterminer cette propriété en analysant la fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$. Lors d'une sollicitation répétitive. Par exemple en oscillation, les speckles subissent des déplacements. Si après plusieurs cycles d'oscillations, on retrouve l'arrangement initial des speckles, on peut

dire que le réarrangement de la microstructure est élastique, sinon on parle d'une réorganisation plastique. Regardons le comportement du PDMS étudié précédemment pour des sollicitations de déformation sinusoïdales de petite amplitude.

Pour cela, le PDMS est fabriqué directement dans notre géométrie de Couette RhéoSpeckle. En oscillations deux paramètres macroscopiques sont modifiables: la fréquence et l'amplitude de la déformation.

4.3.2.1 Rhéométrie

Pour connaître le domaine linéaire du PDMS réticulé, on applique un test en oscillation en géométrie de Couette. La fréquence est fixée à 1Hz et on réalise un balayage en déformation. La Figure 4-12 représente la variation du module élastique et visqueux en fonction de la déformation appliquée par le rhéomètre pour un échantillon de PDMS réticulé. Il est clair que le domaine linéaire de ce matériau s'étend à une déformation de 0.1%. Au-delà, le module élastique diminue et le module visqueux augmente et le matériau entre dans son régime non linéaire.

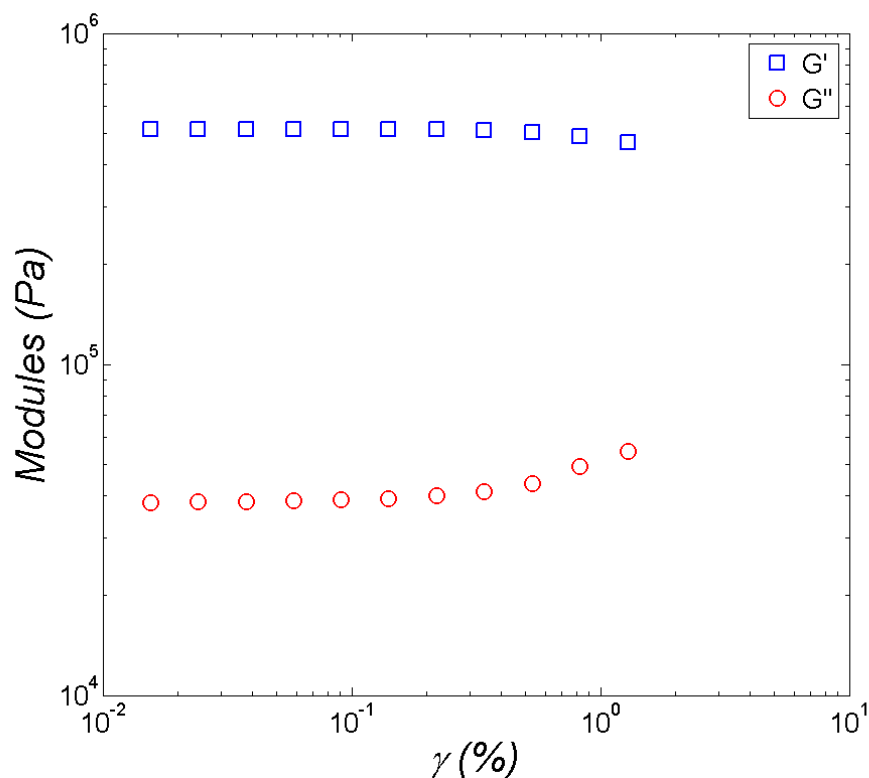


Figure 4-12. Module élastique et visqueux en fonction de la déformation appliquée. Oscillations sur le PDMS réticulé en géométrie de Couette à une fréquence de 1Hz.

4.3.2.2 RhéoSpeckle

L'enregistrement d'images speckles à des fréquences largement supérieures (de l'ordre de 10 fois) à la fréquence des oscillations du rhéomètre permet de calculer correctement la fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$.

L'amplitude de la déformation de 0.03% appliquée par le rhéomètre se situe dans le domaine linéaire du matériau comme montré ci-dessus.

Sur la Figure 4-13 $g_2(\tau)-1$ est calculé dans une région de 50×50 pixels à proximité du rotor pour les différentes fréquences appliquées. Les, trois valeurs de fréquences $f=0,1\text{Hz}$, $f=0,2\text{Hz}$ et $f=0,4\text{Hz}$ appliquées par le rhéomètre coïncident parfaitement avec les fréquences des oscillations de la fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$. Pour l'ensemble des essais en oscillation, $g_2(\tau)-1$ oscille entre 0.6 et 0.56. Après chaque oscillation la même valeur d'autocorrélation que celle obtenue pour l'image de speckles au repos est retrouvée. Cette observation est aussi obtenue en rhéométrie, ce qui permet de dire que macroscopiquement mais aussi microscopiquement l'état de configuration initial a été retrouvé pour chaque retour à la position initiale du rotor du rhéomètre. Le PDMS est donc sollicité dans son régime linéaire élastique.

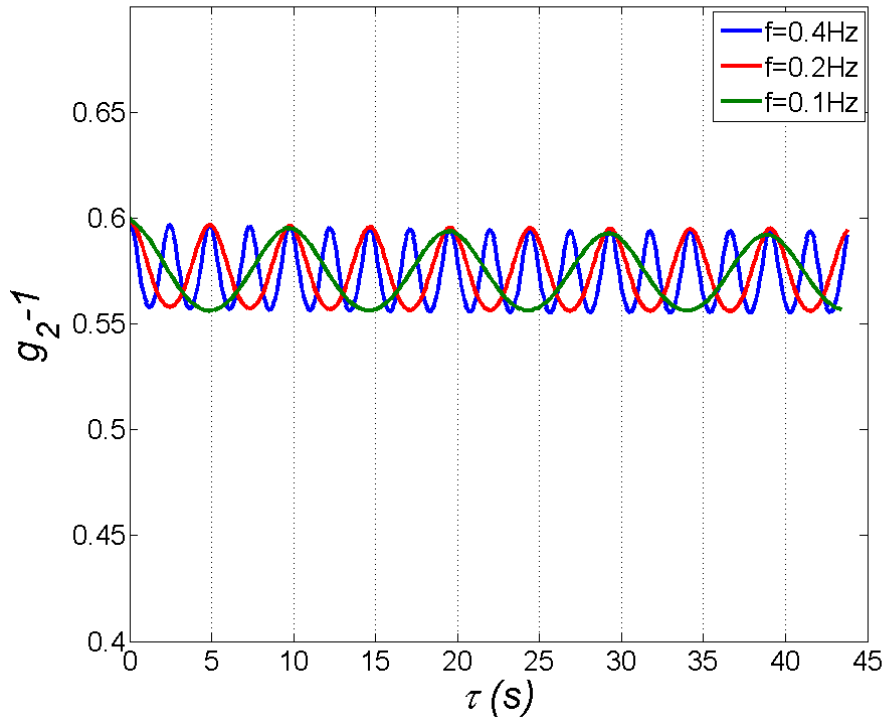


Figure 4-13. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ fonction des différentes valeurs de fréquence. ROI concerné est de taille de 50×50 pixel proche du rotor. La déformation appliquée est de 0.03% (régime linéaire).

Dans un deuxième temps, on fixe la fréquence d'oscillation à 0.4 Hz et on observe cette fois ci l'évolution de la fonction d'autocorrélation $g_2(\tau)-1$ en fonction de la position dans l'entrefer. La Figure 4-14 montre une dépendance entre l'amplitude de l'oscillation de $g_2(\tau)-1$ et de la position dans l'entrefer. Plus, le ROI est proche du rotor, plus la décroissance de $g_2(\tau)-1$ est importante. A l'inverse plus le ROI est proche du stator moins la décroissance de $g_2(\tau)-1$ est importante. Cela s'explique par le fait que la décroissance de $g_2(\tau)-1$ est liée au déplacement relatif des particules dans une petite région correspondant à un speckle. On remarque sur la région la plus proche du stator des petites oscillations de $g_2(\tau)-1$ qui sont le résultat de la taille finie de ROI. En effet, la moyenne se fait sur 50 pixels (500 μ m) et les speckles qui se trouvent à 500 μ m du stator bougent de 93 nm, valeur détectable avec notre montage.

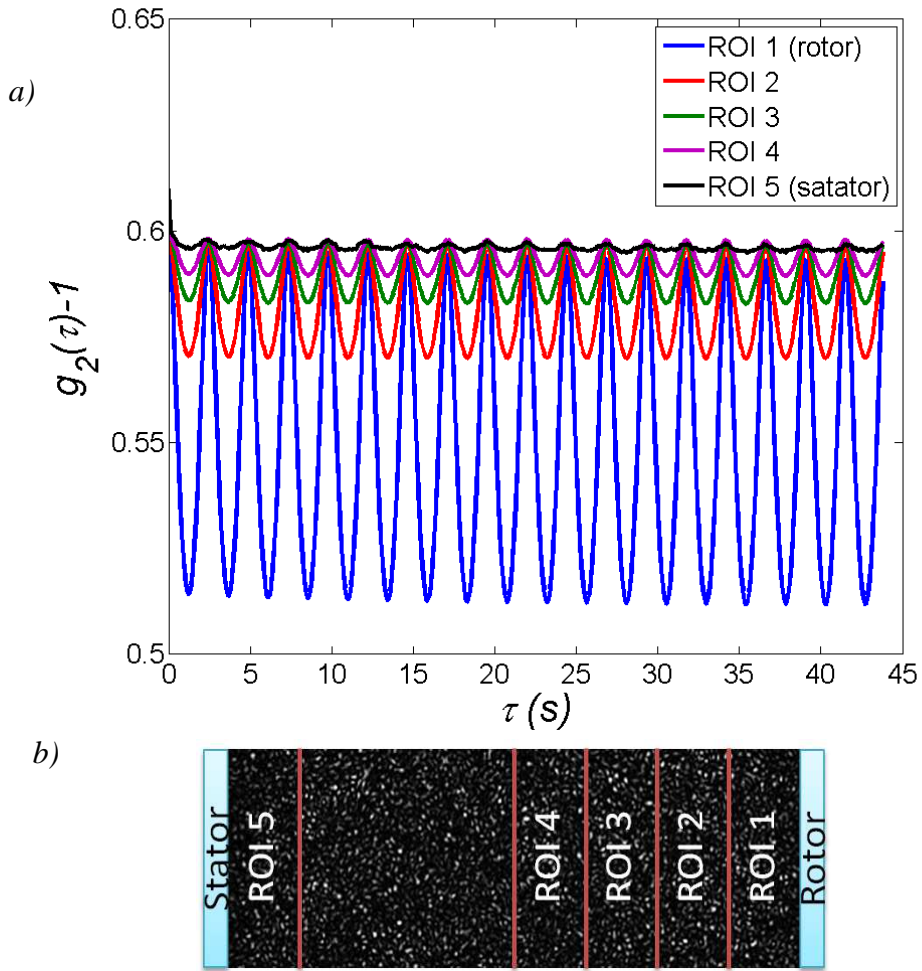


Figure 4-14. a) Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ calculée dans différents ROI de l'entrefer. ROI 1 près du rotor, ROI 2, 3, 4 sont des régions intermédiaires et le ROI 5 est près du stator. La taille du ROI est de 50 \times 150 pixel. La fréquence d'oscillations est de 0.4 Hz et l'amplitude de la déformation est de 0.05%. b) Position des différents ROI.

Un dernier point à étudier est l'influence de l'amplitude de la déformation sur $g_2(\tau)-1$. Pour ce faire, on réalise plusieurs tests, en fixant la fréquence de l'oscillation et en changeant l'amplitude de la déformation dans le régime linéaire du matériau ($<0.1\%$).

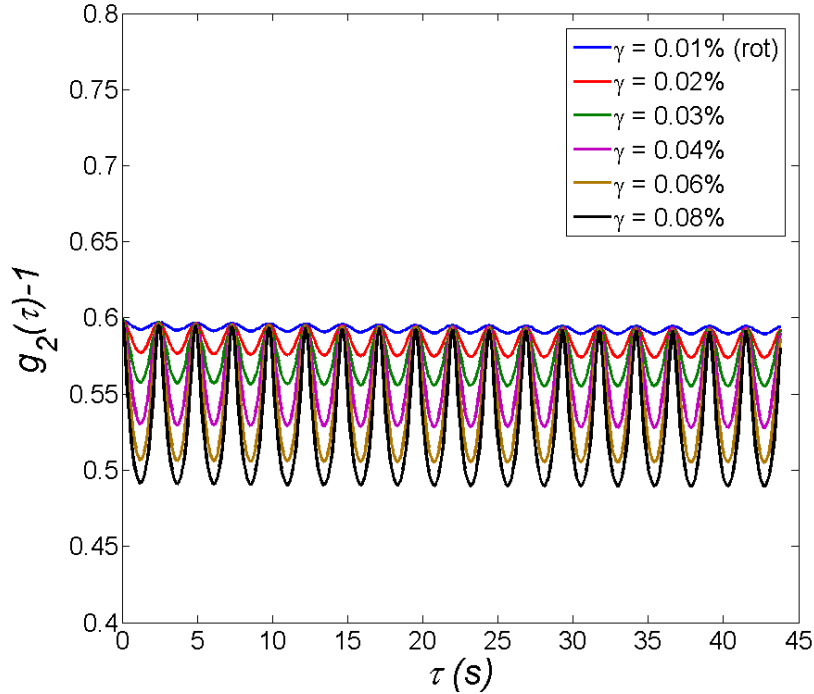


Figure 4-15 Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ fonction de l'amplitude de la déformation et calculé dans le ROI 1 proche du rotor. La fréquence est fixée à 0.4 Hz.

On constate dans la Figure 4-15 que les oscillations sont parfaitement périodiques avec un retour périodique à la valeur d'autocorrélation obtenue au repos. Le matériau est donc élastique dans la plage de déformation comprise entre 0.01% et 0.08%, conformément aux résultats de rhéométrie macroscopique. On constate également que la décroissance de $g_2(\tau)-1$ est dépendante de l'amplitude de la déformation. Plus on déforme le matériau, plus les speckles se déplacent et plus on perd de la corrélation. On note enfin que les oscillations ne sont pas sinusoïdales puisque le calcul de $g_2(\tau)-1$ fait intervenir une norme des déplacements.

4.4 Evaluation du système RhéoSpeckle sur un fluide Newtonien

Le fluide newtonien utilisé pour valider notre expérience est de l'Emkarox HV 45. C'est un copolymère constitué de la répétition de deux monomères : de PolyPropylène Glycol (PPO) et le PolyEthylène Glycol (PEG). C'est un matériau transparent et très visqueux. La Figure 4-16 montre la structure moléculaire de ce matériau.

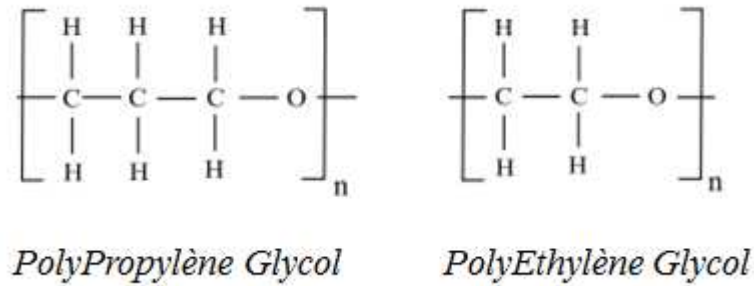


Figure 4-16 la structure moléculaire de l'Emkarox

Les particules utilisées comme traceurs pour diffuser la lumière et donc former la figure d'interférence de speckle, sont des sphères monodisperses de polystyrène de diamètre de 180 nm. La concentration en particules dans la solution est de 0.01% (vol/vol) afin de n'avoir qu'une diffusion simple de la lumière.

La viscosité d'une solution d'Emkarox (58% w/w) a été mesurée en utilisant la géométrie de Couette à une température de 24°C. La Figure 4-17 représente la viscosité de l'échantillon en fonction du taux de cisaillement. On observe que la viscosité est constante quel que soit le taux de cisaillement appliqué. Cela est la signature d'un comportement purement Newtonien. La valeur moyenne de la viscosité est de 11.4 Pa.s.

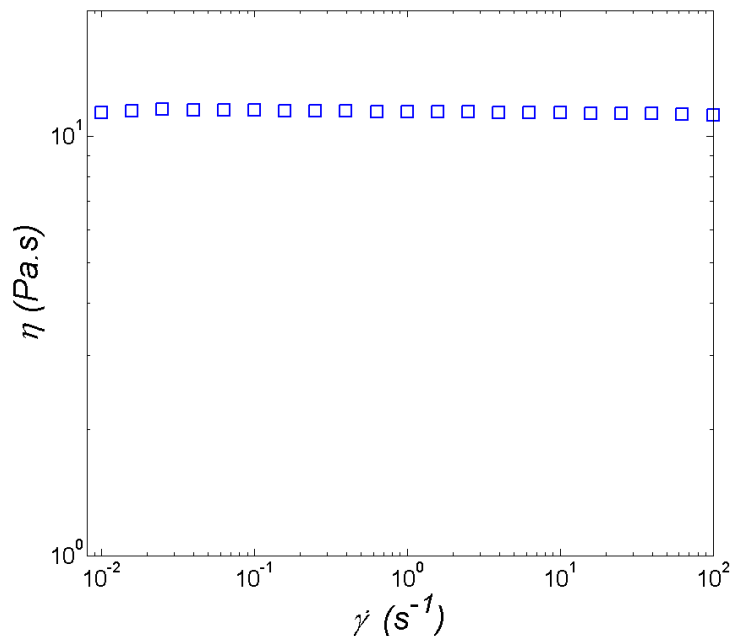


Figure 4-17. Viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Solution d'Emkarox à 58% (w/w) et particules sphériques monodisperses de polystyrène de taille de 180 nm à une concentration de 5×10^{-5} (v/v). Géométrie de Couette sur un MCR 301. Température de la mesure est e 24°C.

4.4.1 Mesure du champ de vitesse pour un fluide Newtonien

Le test a été effectué en imposant trois gradients de vitesse $\dot{\gamma} = 0.05 \text{ s}^{-1}$, $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$. La fréquence d'acquisition est dépendante du gradient appliqué de sorte qu'entre paires d'images, les speckles ne disparaissent pas. Les images ont été prises à partir du moment où la contrainte de cisaillement mesurée par le rhéomètre avait largement atteint le régime stationnaire (Figure 4-18).

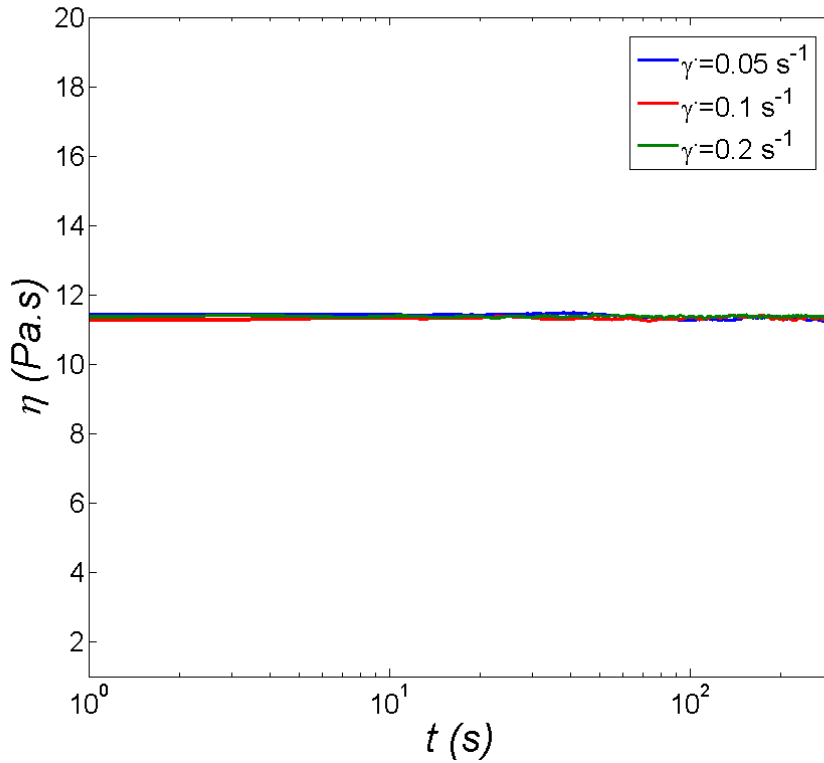


Figure 4-18. Viscosité en fonction du temps pour une solution visqueuse d'Emkarox. Régime stationnaire. Géométrie de Couette. Température de la mesure est de 24°C.

L'évaluation du champ de vitesse est obtenue grâce au logiciel PIVlab sur les images successives de speckles pour chacun des gradients de vitesse imposé. La durée sur laquelle le champ de vitesse est moyenné est d'1 s.

La Figure 4-19 représente le champ de vitesse mesuré à l'état stationnaire pour le fluide Newtonien en fonction du rayon r dans la géométrie de Couette. L'accord entre les profils mesurés et le profil théorique issu de l'équation [1-19] du chapitre 1 est très bon. L'erreur maximale est obtenue au voisinage du rotor, sa valeur est de 4%. Les vitesses au voisinage du cylindre extérieur et du cylindre intérieur sont en accord avec une condition de non glissement à la paroi.

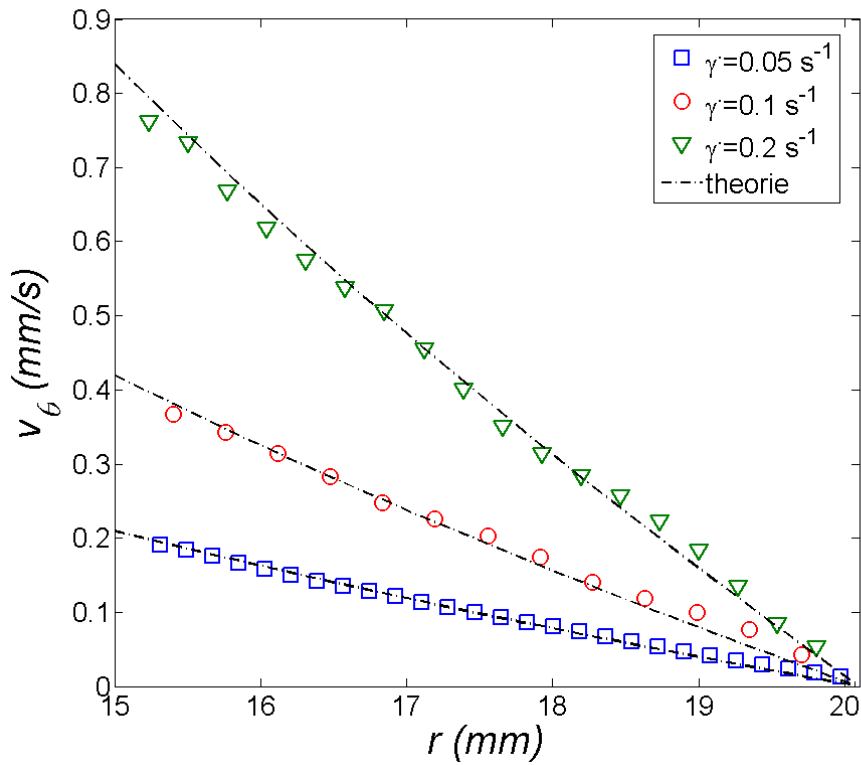


Figure 4-19 Profil de vitesse orthoradiale v_θ pour différents taux de cisaillements en régime stationnaire pour un fluide newtonien en fonction de la position dans l'entrefer r . La ligne discontinue en noir représente le profil théorique.

Il faut noter que l'observation du champ de speckle est difficile à proximité des parois, des phénomènes de réflexion génèrent des speckles secondaires se déplaçant près des parois vers le fluide perturbant l'évaluation des vitesses. Ce problème empêche une mesure fine des vitesses aux parois.

La Figure 4-20 représente la vitesse orthoradiale normalisée par la vitesse du rotor v_0 en fonction de l'entrefer normalisé pour les trois taux de cisaillements appliqués. L'accord entre les résultats expérimentaux et la courbe théorique en noir est très bon. Comme le montre la comparaison avec une droite, portée en violet sur la Figure 4-20, le profil de vitesse est non linéaire. Cette représentation a aussi l'avantage de confirmer le non glissement aux parois du fluide.

La Figure 4-21 représente la vitesse radiale du fluide Newtonien en régime stationnaire en fonction du rayon r . Elle est nulle quel que soit le taux de cisaillement appliquée et confirme un régime d'écoulement laminaire avec une incertitude sur la vitesse radiale maximum de $10 \mu\text{m/s}$ attribuée aux imperfections de centrage de la cellule de Couette.

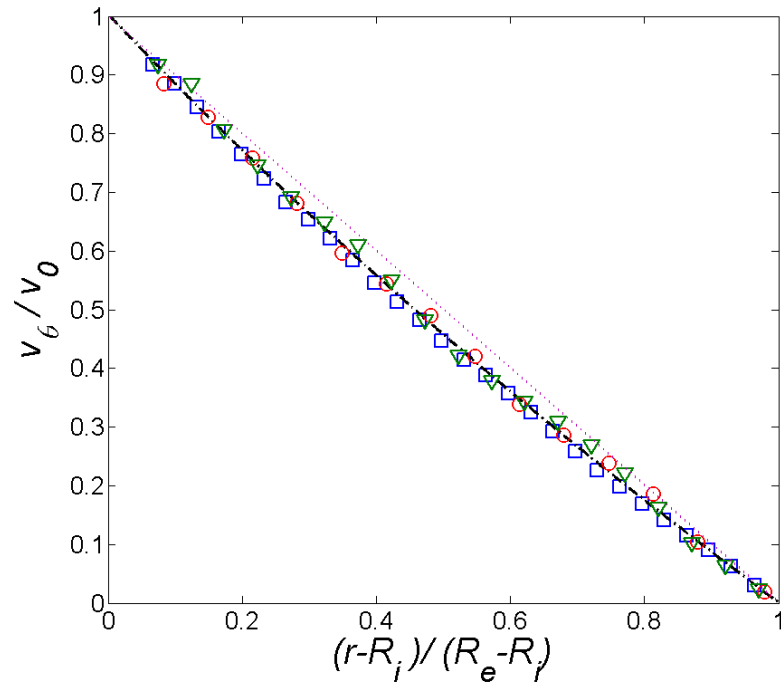


Figure 4-20 Profil de vitesse orthoradiale v_θ normalisée par la vitesse du rotor pour différents taux de cisaillements en régime stationnaire pour un fluide Newtonien. Le rayon est normalisé par la valeur de l'entrefer. En noir, la courbe théorique, en mauve : une variation linéaire pour montrer la non linéarité du profil de vitesse.

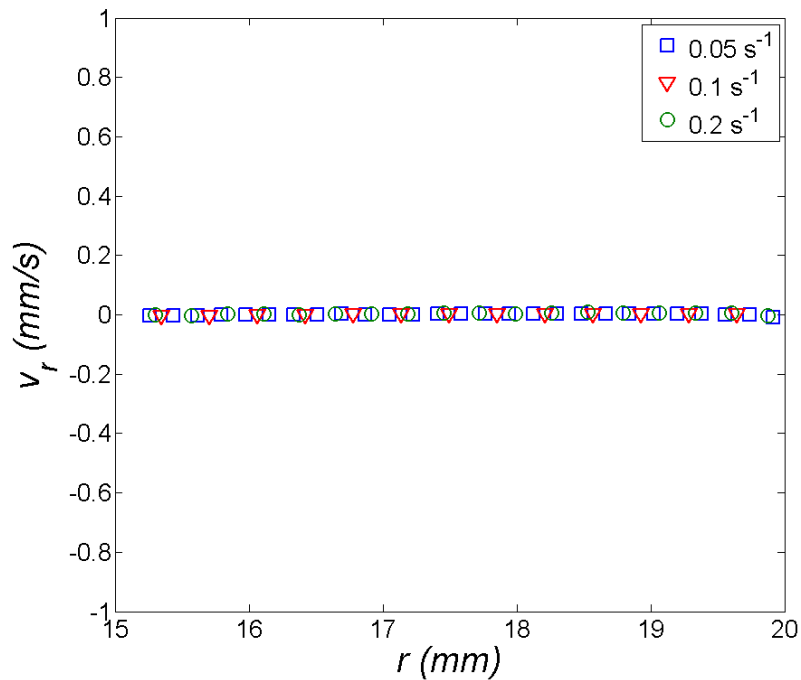


Figure 4-21. Profil de vitesse radiale v_r pour différents taux de cisaillements d'un écoulement stationnaire pour un fluide newtonien en fonction de la position dans l'entrefer r .

4.4.2 Dynamiques microscopiques

4.4.2.1 Au repos

La Figure 4-22 représente la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ corrigée de la non homogénéité spatiale de l'intensité et du bruit noir de la caméra CCD en fonction du retard τ , calculé au repos. Les diffuseurs sont des sphères de polystyrène de taille $\Phi = 180\text{nm}$ et le fluide est l'Emakarox de viscosité $\eta = 11.4\text{Pa.s}$ à 24°C . $g_2(\tau) - 1$ décroît de façon mono-exponentielle en fonction du retard comme le montre la courbe d'ajustement en rouge. Cela indique une dynamique brownienne de l'échantillon. Le diamètre des particules estimé avec notre expérience est de 184 nm, en excellent accord avec les spécifications du fabricant (180 nm). Le niveau de bruit est très faible, de l'ordre de 10^{-4} ce qui indique l'excellente qualité des mesures. Il est essentiellement lié au bruit instantané de la caméra CCD [21].

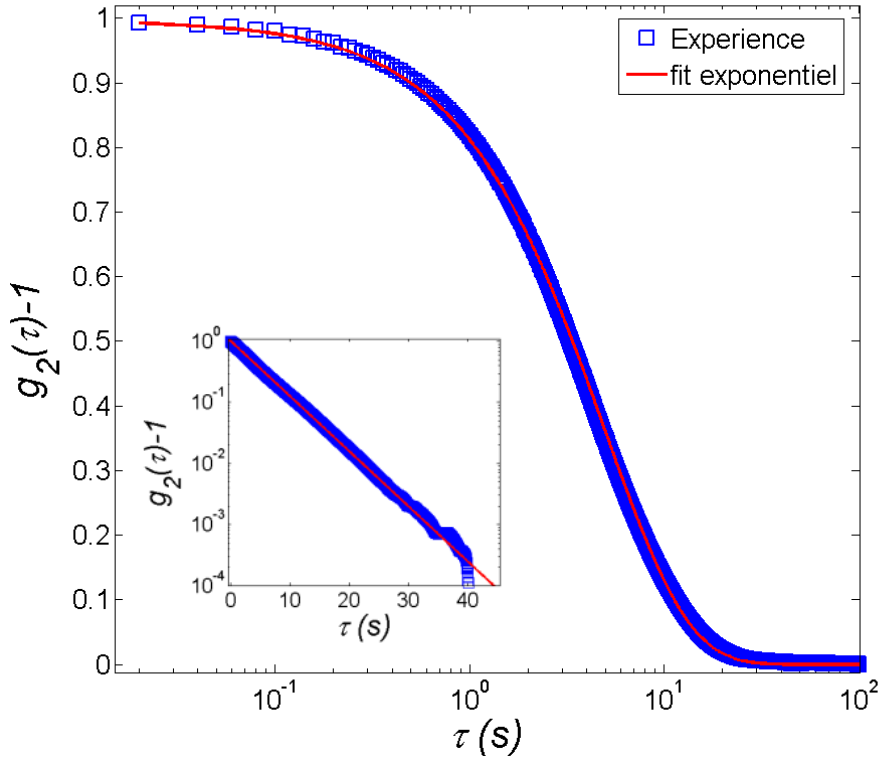


Figure 4-22. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ dans le cas d'une solution brownienne (Emkarox) de viscosité $\eta = 11.4\text{Pa.s}$ à 24°C . Les particules sont des sphères monodisperses de polystyrène de diamètre $\Phi = 180\text{nm}$. La courbe en rouge est un ajustement exponentiel du $g_2(\tau) - 1$.

La Figure 4-23 représente la fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction de la position dans l'entrefer r . On observe que $g_2(\tau)-1$ est le même quel que soit la position de calcul dans l'entrefer du Couette. La dynamique microscopique de cet échantillon est homogène spatialement. Ce résultat est conforme au comportement d'une solution brownienne.

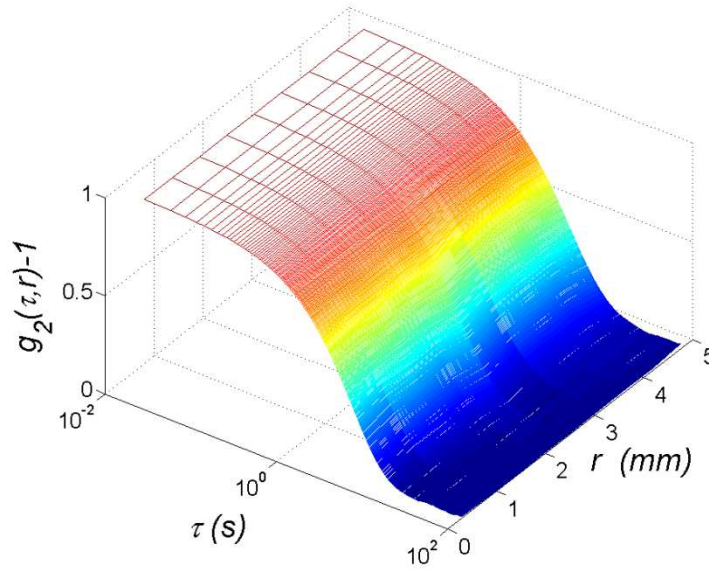


Figure 4-23. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction de la position dans l'entrefer r dans le cas d'une solution brownienne (Emkarox) de viscosité $\eta = 11.4 \text{ Pa.s}$ à 24°C . Les particules sont des sphères monodisperses de polystyrène de diamètre $\Phi = 180 \text{ nm}$.

4.4.2.2 Sous cisaillement

Le problème de DLS en mode homodyne sous écoulement où le volume diffusant est soumis à un cisaillement simple a été déjà étudié [22] [23] [24] [25]. Le résultat principal de ces travaux est la possibilité de la mesure du taux de cisaillement local, par le biais des termes de décorrélation de nature géométrique. Salmon et al [26] ont réussi à mesurer le champ de vitesse local en utilisant une expérience de DLS en mode hétérodyne pour une émulsion, où le signal est non ergodique.

La Figure 4-24 représente un schéma de l'expérience de DLS résolue spatialement sous cisaillement.

Il faut être prudent dans l'application de la formule standard de $g_2(\tau)-1$ montrée dans le chapitre 3 pour un échantillon cisailé. Quand un échantillon est cisailé dans l'entrefer d'une géométrie de Couette, il est soumis à un champ de déformation qui est la somme d'une rotation solide et d'étirement. Localement, la rotation solide conduit à un drift de l'échantillon.

En conséquence, Le profil de speckle correspondant à un ROI sera progressivement décalé. De plus, comme le ROI est étiré, les diffuseurs sont déplacés relativement les uns par rapport aux autres, ce qui entraîne des fluctuations d'intensité. Ce mouvement relatif ne peut pas être obtenu directement par l'application de la formule standard de $g_2(\tau)-1$, car cette fonction de corrélation est sensible non seulement au mouvement relatif des diffuseurs, mais aussi au mouvement solide de speckle. Nous allons maintenant décrire l'algorithme permettant de corriger ce mouvement solide de la fonction de corrélation.

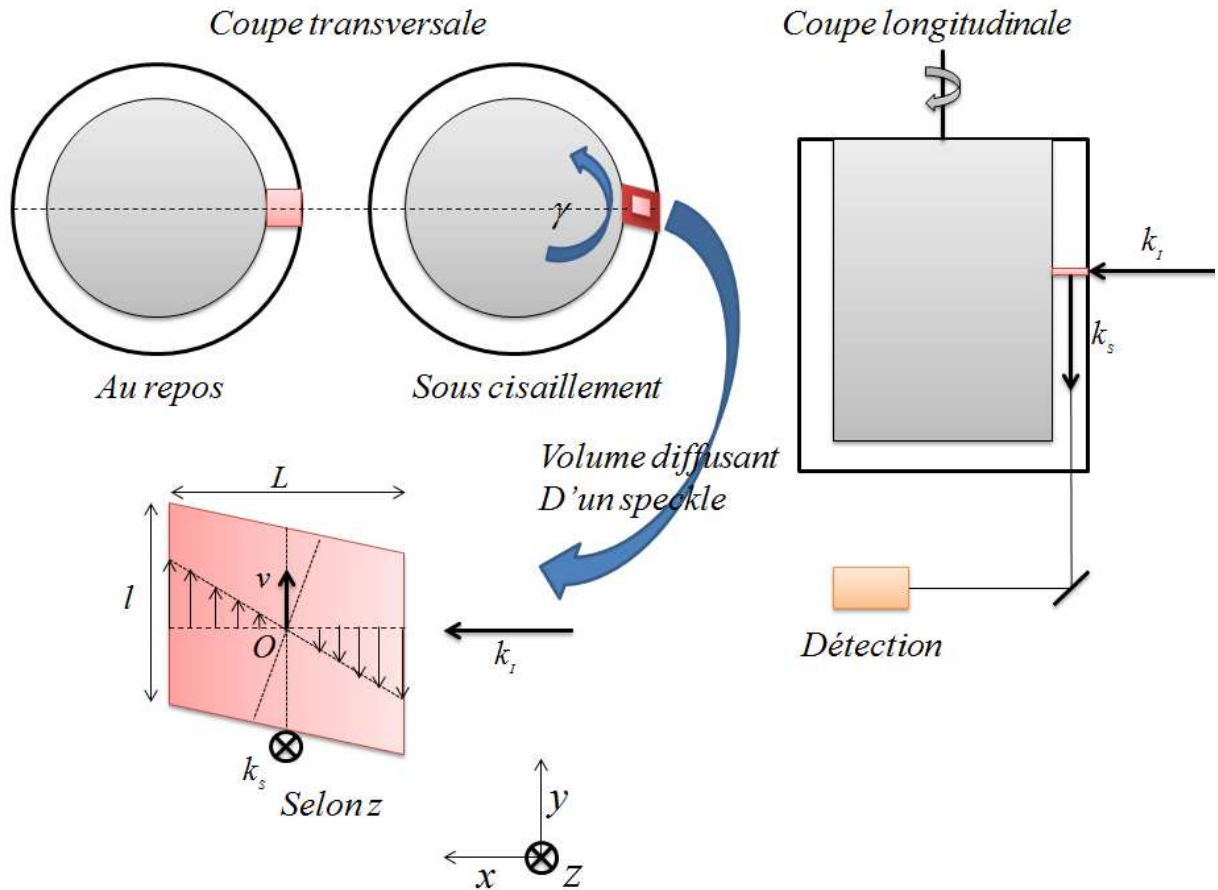


Figure 4-24. Schéma du RhéoSpeckle sous cisaillement, k_i suivant x .

4.4.2.3 Algorithme de correction de drift sur la fonction de corrélation

Pour mesurer à la fois le mouvement solide local et le mouvement relatif entre les diffuseurs microscopiques, nous utilisons la méthode introduite dans la référence [28]. On mesure d'abord le drift Δx , Δy induit par la rotation solide en utilisant PIVlab, puis on construit les images corrigées des effets de drift.

Prenant deux images de speckle : I prise à l'instant t et J prise à l'instant $t + \tau$. En effet, pour que le calcul de la fonction d'autocorrélation d'intensité entre les deux images soit juste (tient compte des effets de déplacement), l'image I doit être décalée de Δx , Δy pour

construire une image corrigée I' . La fonction d'autocorrélation d'intensité non normalisée s'écrit en tenant compte du décalage.

$$G_2(\tau) = N^{-1} \sum_{r,c} J_{r,c} I'_{r,c} \quad 4-5$$

L'image I' doit être construite par des méthodes d'interpolations d'ordre supérieur [27]. Ainsi, il suffit d'effectuer un produit de convolution de l'image de base I avec un noyau adapté comme suit :

$$I'_{r,c} = \sum_{k,l} h(r + \Delta y - k) h(c + \Delta x - l) I_{k,l} \quad 4-6$$

L'utilisation du produit de convolution sollicite fortement la mémoire des ordinateurs et en conséquence aboutit à des temps de calcul importants. Cipelletti et al [28] ont proposé une nouvelle méthode qui permet de s'affranchir de ce problème, en évaluant le noyau (kernel) juste pour quelques points (M) autour de la position considérée. Le déplacement selon x et y s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \Delta x &= j_x + \delta x \\ \Delta y &= i_y + \delta y \end{aligned} \quad 4-7$$

Avec $j_x = \text{floor}(\Delta x)$ et $i_y = \text{floor}(\Delta y)$ ou la fonction $\text{floor}(x)$ est définie comme le plus grand entier $\leq x$. Le noyau utilisé est défini comme suit :

$$\begin{aligned} h(x) &= w(x) \sin \text{cardinal}(\pi x) \text{ pour } |x| \leq M/2 \\ h(x) &= 0 \text{ ailleurs.} \end{aligned} \quad 4-8$$

avec M , la taille de noyau, un nombre pair dont on montrera dans la sous-section 4.4.2.4 comment peut-on choisir sa valeur.

Le fenêtrage utilisé est celui de Blackman-Harris à trois termes :

$$w(x) = 0.42323 + 0.49755 \cos(2\pi x / M) + 0.07922 \cos(4\pi x / M) \quad 4-9$$

avec ce choix le noyau est constant :

$$\sum_{k,l=-M/2+1}^{M/2} h(x) = 1 \quad 4-10$$

Le produit de convolution s'écrit plus simplement :

$$I'_{r,c} = \sum_{k,l=-M/2+1}^{M/2} h(\delta y - k)h(\delta x - l)I_{k+r+i_y, l+c+j_x} \quad 4-11$$

Et la fonction d'autocorrélation d'intensité non normalisée devient :

$$G_2(\tau) = \sum_{k,l=-M/2+1}^{M/2} h(\delta y - k)h(\delta x - l) \left[N^{-1} \sum_{r,c} J_{r,c} I_{k+r+i_y, l+c+j_x} \right] \quad 4-12$$

Finalement, en utilisant la covariance entre I et J et sachant que le noyau soit constant, on peut écrire que :

$$G_2(\tau) - \overline{JI} = \sum_{k,l=-M/2+1}^{M/2} h(\delta y - k)h(\delta x - l) \text{cov}[J, I](k + i_y, l + j_x) \quad 4-13$$

Cette écriture est équivalente à :

$$g_2(\tau) - 1 = \frac{\sum_{k,l=-M/2+1}^{M/2} h(\delta y - k)h(\delta x - l) \text{cov}[J, I](k + i_y, l + j_x)}{\overline{JI}} \quad 4-14$$

Cette dernière équation montre que la fonction d'autocorrélation d'intensité normalisée corrigée du décalage (drift) est une combinaison linéaire entre quelques termes de $\text{covar}[J, I]$, pondéré par le noyau. Par contre la taille du noyau M à choisir dans cette équation reste à évaluer pour chaque montage expérimental.

4.4.2.4 Tests de l'algorithme de correction du drift sur des images synthétiques

Pour vérifier la pertinence de l'algorithme et l'influence de la taille de noyau M sur le résultat, on déplace en bloc, sur plusieurs pixels, de façon logicielle, une image présentant des speckles. Pour ce faire nous utilisons une fonction Matlab qui permet de réaliser le déplacement voulu par interpolation bilinéaire (c'est-à-dire : l'objet définit la nouvelle valeur de pixel comme la moyenne pondérée des quatre valeurs de pixels les plus proches). Le déplacement entre chaque image déplacée est mesuré par le logiciel PIVlab puis l'algorithme de correction du $g_2(\tau) - 1$ est appliqué.

La Figure 4-25 représente deux images de speckles. La deuxième image étant déplacée d'1 pixel dans les directions x et y par rapport à la première.

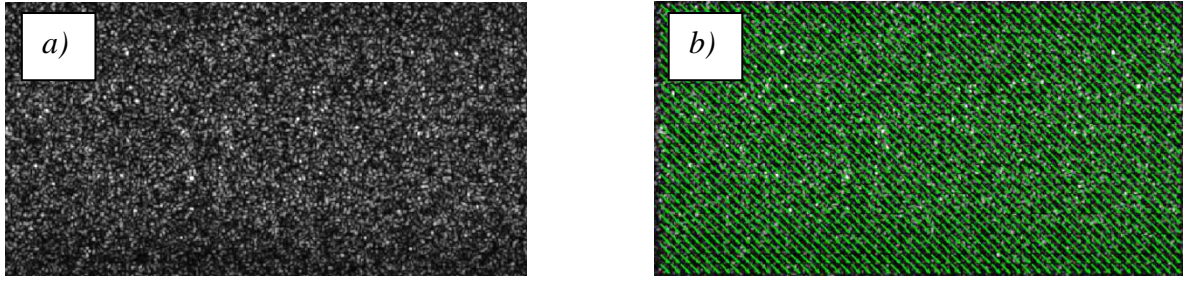


Figure 4-25. Schéma utilisé pour déplacer l'image d'origine diagonalement. a) l'image du speckle tirée d'une expérience de diffusion de la lumière d'une solution brownienne. b) image déplacée diagonalement de 1 pixel. En vert le champ de déplacement mesuré par PIV.

Dans un premier temps on analyse le $g_2(\tau)-1$ obtenu dans le cas d'un déplacement des speckles d'un pixel selon x et un pixel selon y . La Figure 4-26 représente $g_2(\tau)-1$ non corrigé et corrigé du drift, calculé dans une région de 30×30 pixel.

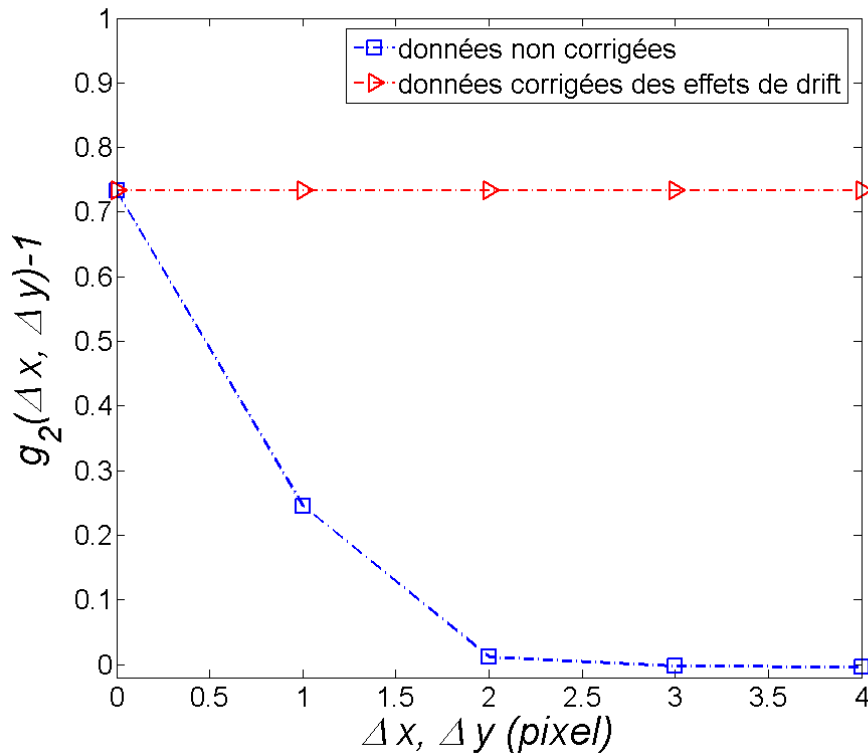


Figure 4-26. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ corrigée et non corrigé du drift. Taille du ROI est de 30×30 pixels. La taille du noyau $M=2$.

Dans la Figure 4-26 on observe que le $g_2(\tau)-1$ non corrigé décroît de la valeur du contraste de l'image du speckle à zéro, tandis que le $g_2(\tau)-1$ corrigé du drift reste constant sur l'ensemble des images prises en compte. On explique la décroissance par le déplacement

appliqué des speckles. En effet au bout de trois images le déplacement des speckles atteint est de 2 pixels soit environ la taille d'un speckle. Par conséquent, il n'existe plus de ressemblance entre les deux images à corrélérer. Le $g_2(\tau)-1$ corrigé reste lui constant (résultat attendu) puisque il n'y a pas un mouvement relatif des speckles (pas de dynamique interne).

On peut conclure que pour un déplacement en nombre entier de pixels, l'algorithme fonctionne remarquablement bien avec une taille de noyau $M = 2$.

Maintenant, on analyse le $g_2(\tau)-1$ provenant des données des images déplacées sur des fractions de pixel (0.5 pixel selon x et 0.5 pixel selon y). La Figure 4-27 représente la fonction $g_2(\tau)-1$ corrigée en fonction du noyau M .

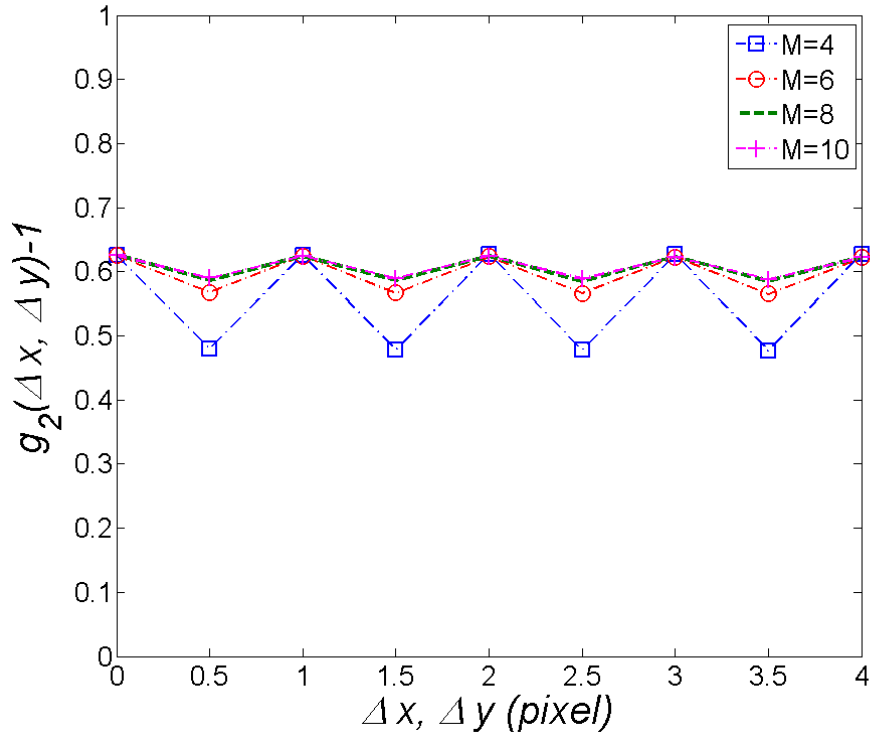


Figure 4-27 Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction de la taille du noyau M . Déplacement imposé 0.5 pixel selon x et 0.5 pixel selon y . taille du ROI 20×20 pixel.

Sur cette Figure 4-27, on observe une oscillation de $g_2(\tau)-1$ entre le contraste du ROI et une valeur dépendante du paramètre M . Elle est d'autant plus importante que la taille du noyau M est petit. Après chaque paire d'images successives, on retrouve la valeur du contraste du ROI. L'explication qu'on peut donner est que lors du déplacement de l'image speckle d'une fraction de pixel, l'intensité distribuée initialement sur 1 pixel doit être distribuée sur deux pixels, ce qui fait perdre à l'image son contraste. On récupère le contraste au bout de chaque paire d'images puisque le déplacement devient un nombre entier de pixel (0.5+0.5 pixel). Ceci est illustré dans la Figure 4-28, qui montre une cartographie du degré de corrélation

$C_I(t, \tau)$ pour un ROI de taille de 20×20 pixel et pour un noyau $M=8$. Ou, on constate une alternance entre la couleur orange et jaune. Le bruit des couleurs est lié au bruit statistique dû au nombre fini des speckles dans un ROI de 20 pixels de côté.

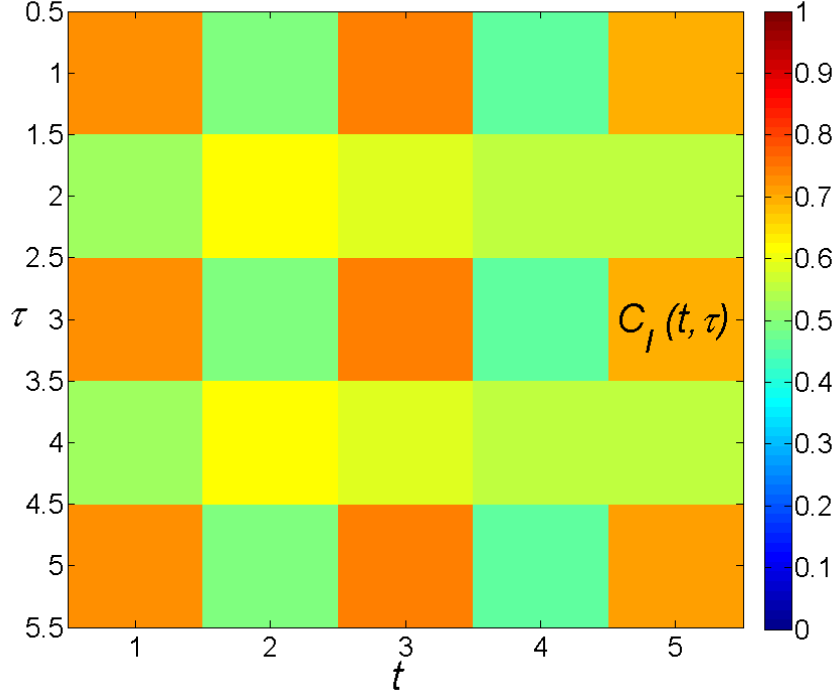


Figure 4-28. Degré de corrélation $C_I(t, \tau)$ pour 5 images. La taille du ROI est de 20×20 pixel. La taille du noyau $M=8$.

Pour déterminer la taille minimale du noyau M , on compare l'écart moyen sur le $g_2(\tau) - 1$ entre la valeur du contraste et la valeur la plus basse (Figure 4-29).

On constate sur la Figure 4-29 que l'écart moyen chute de manière significative entre $M=4$ et $M=6$ événements. Cet écart est important lorsque le ROI considéré est relativement petit (5 pixel de côté). Il se stabilise à partir de $M=10$ et pour un ROI de 15×15 pixels autour une valeur moyenne de 5%. Je rappelle que le nombre M est dépendant aussi de la taille des speckles. La taille du speckle choisi est d'environ 2.4 pixels, ce qui permet d'avoir un bon contraste de l'image de speckle (>0.5) et de détecter des déplacements solides de l'ordre de $0.5 \mu\text{m}$.

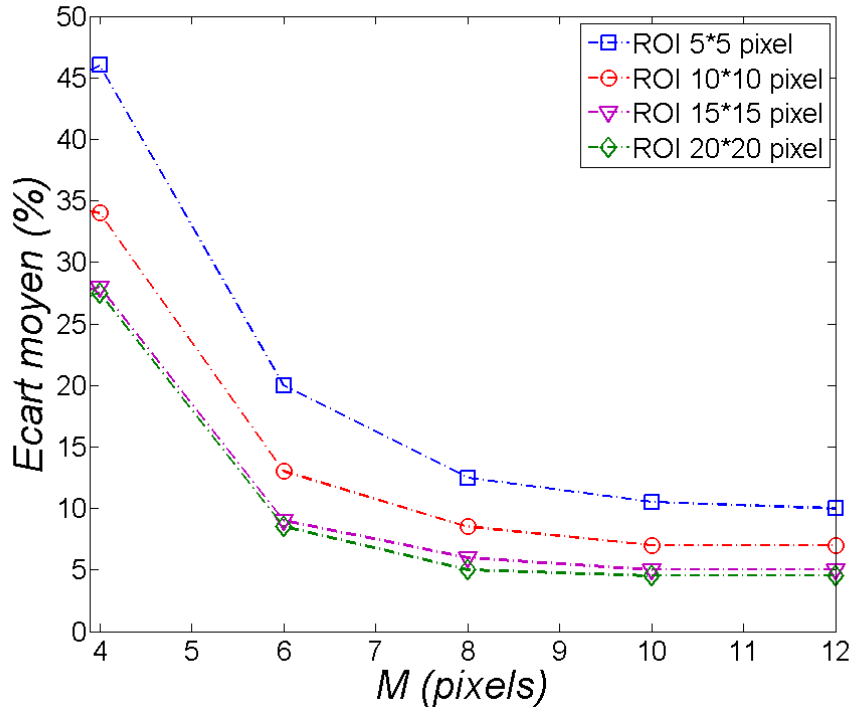


Figure 4-29 Ecart moyen entre les valeurs extrêmes du $g_2(\tau)-1$ en fonction de la taille du noyau M et la taille du ROI en pixels.

4.4.2.5 Fonction de corrélation d'intensité dans une expérience de cisaillement simple

Le but maintenant est d'évaluer la capacité de notre expérience à déterminer le temps de relaxation d'un matériau sous cisaillement. Pour ce faire, on applique trois taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 0.05s^{-1}$, $\dot{\gamma} = 0.1s^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 0.2s^{-1}$ au fluide Newtonien précédemment décrit. On attend l'établissement du régime stationnaire en analysant l'évolution temporelle de la viscosité. Puis on prend une série d'images de speckles dans l'entrefer du Couette. Dans un premier temps, on détermine le profil de vitesse. Puis, on applique l'algorithme de $g_2(\tau)-1$ pour corriger les effets de drift solide dûs à ce champ d'écoulement. La Figure 4-30 compare le $g_2(\tau)-1$ calculé au repos, sous écoulement sans correction et en écoulement avec correction du drift pour notre fluide Newtonien.

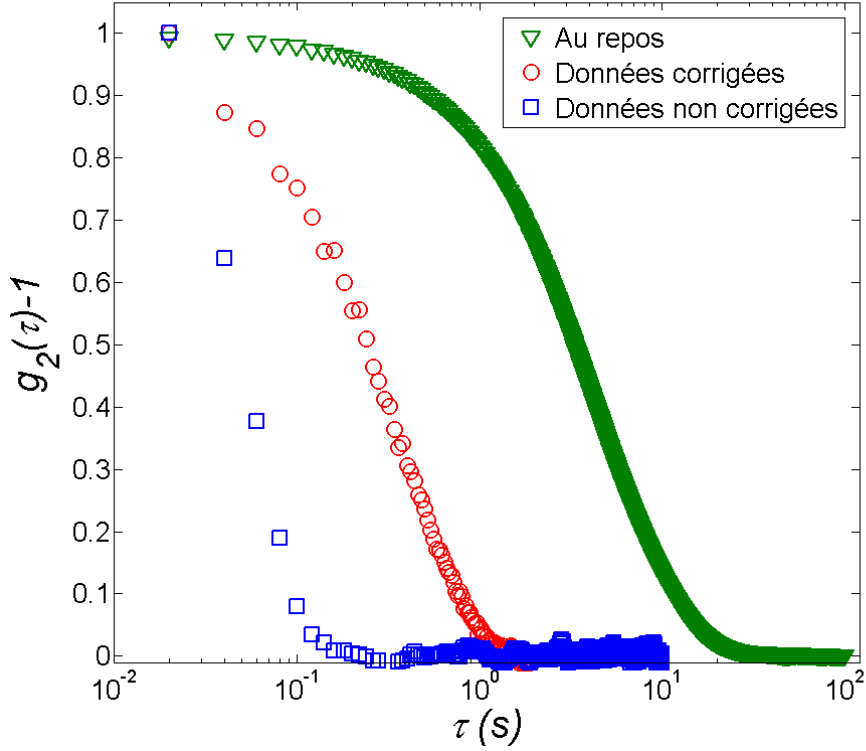


Figure 4-30 Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ dans le cas d'une solution brownienne (Emkarox) de viscosité $\eta=11.4\text{Pa.s}$ à 24°C . Les particules sont des sphères monodisperses de polystyrène de taille $\Phi=180\text{nm}$. Les $g_2(\tau)-1$ sont calculés au repos et en écoulement avec et sans correction du drift. ROI de taille de 33×32 pixels proche du rotor.

Cette Figure 4-30 montre un résultat très différent selon que le matériau soit au repos ou en écoulement. La correction du $g_2(\tau)-1$ des effets du drift lié au cisaillement appliqué ne permet pas de retrouver la courbe obtenue au repos. Ce résultat a priori surprenant s'explique par la définition même d'un cisaillement qui est la combinaison d'une rotation solide et d'un étirement. L'algorithme de calcul utilisé ne peut corriger que les déplacements solides (la rotation dans notre cas). Par contre les déplacements relatifs entre particules liés à l'étirement ne peuvent être corrigés. Visuellement, on distingue, même à très faible taux de cisaillement ($\dot{\gamma}=0.01\text{s}^{-1}$), que le mouvement des speckles s'accroît de manière très importante par rapport au repos (disparition et réapparition très rapide des speckles).

Pour comprendre la contribution du cisaillement, on rappelle que dans notre système d'imagerie chaque speckle correspond à un petit volume diffusant contenant plusieurs particules. Lorsqu'un cisaillement est appliqué à l'échantillon, les positions relatives des particules dans ce volume changent de manière proportionnelle à la valeur de la déformation. $g_2(\tau)-1$ décroît significativement quand la différence typique de déplacement entre deux particules à l'intérieur de ce volume est telle que $\Delta\vec{r}\cdot\vec{q} \approx 2\pi$. De cette dernière formule, on

peut calculer un temps de relaxation $\tau_{cis}^{th} = 0.043\dot{\gamma}_l$ (voir l'annexe de article pour plus de détails) inversement proportionnel au taux de cisaillement appliqué.

On commence donc par analyser la dépendance entre le $g_2(\tau)-1$ et le taux de cisaillement (*Figure 4-31*).

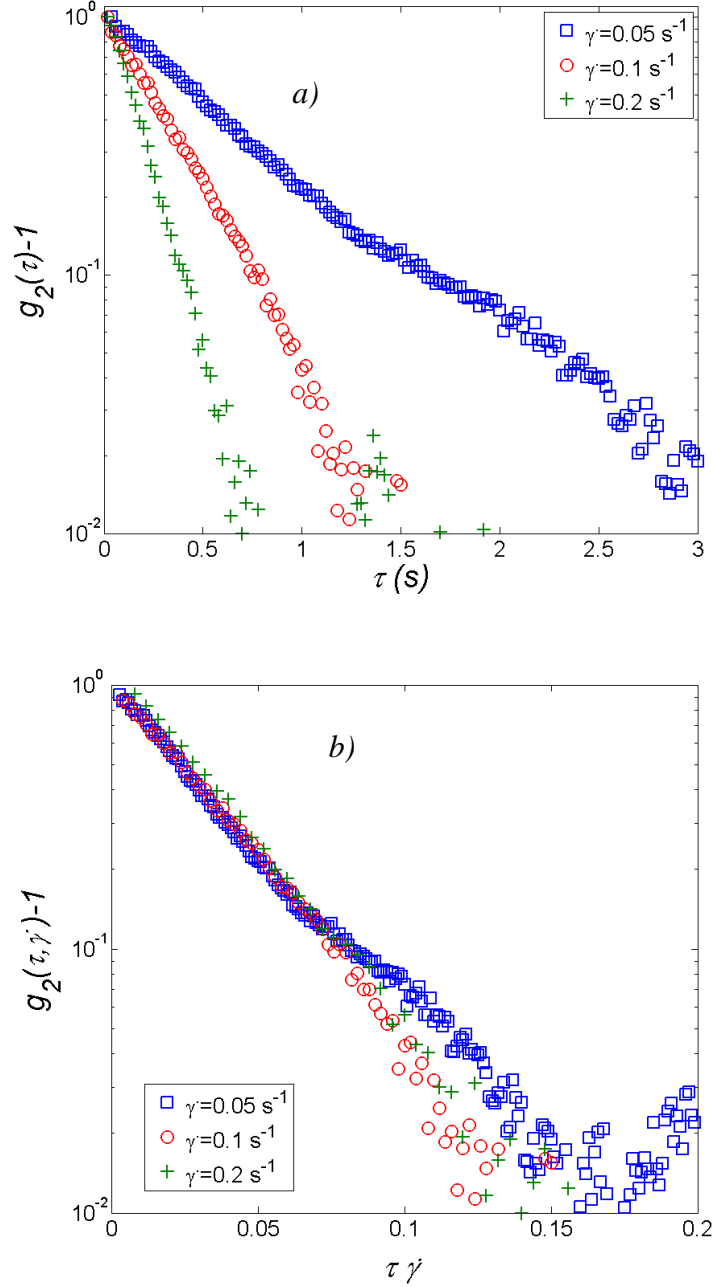


Figure 4-31. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ corrigée pour différent taux de cisaillement dans le cas d'une solution brownienne de viscosité $\eta = 11.4 \text{ Pa.s}$ à 24°C . Les particules sont des sphères monodisperses de polystyrène de taille $\Phi = 180 \text{ nm}$. a) les données brutes. b) les mêmes données normalisées par le taux de cisaillement. ROI de taille de 33×32 pixels au milieu de l'entrefer.

Dans la **Figure 4-31(a)** qui représente la relation entre le $g_2(\tau)-1$ et le taux de cisaillement, on observe, comme attendu, que le $g_2(\tau)-1$ est dépendant du taux de cisaillement. Sa décroissance est exponentielle. Elle est d'autant plus rapide que le cisaillement est important.

De plus, la **Figure 4-31(b)**, montre que les données collectées à différents taux de cisaillement coïncident lorsque le temps est normalisé par le taux de cisaillement appliqué. En plus, $g_2(\tau)-1$ décroît significativement pour $\tau_{cis}^{exp} = 0.04\dot{\gamma}_l$, en excellent accord avec $\tau_{cis}^{th} = 0.043\dot{\gamma}_l$. Ce résultat confirme nos analyses et montre que pour le fluide utilisé, la contribution due au mouvement brownien est négligeable devant celle due au cisaillement. En effet, la Figure 4-30 montre que le temps de décroissance dû au mouvement brownien est de l'ordre de 5 s, nettement plus grand que le plus petit temps de décroissance dû au cisaillement, qui est de l'ordre de 1s (cf. **Figure 4-31(a)**).

Il reste finalement à analyser la dépendance du $g_2(\tau)-1$ en fonction de la position dans l'entrefer, ce qui est fait pour 3 positions dans l'entrefer, au voisinage du rotor, au milieu de l'entrefer et au voisinage du stator (insert de la Figure 4-32).

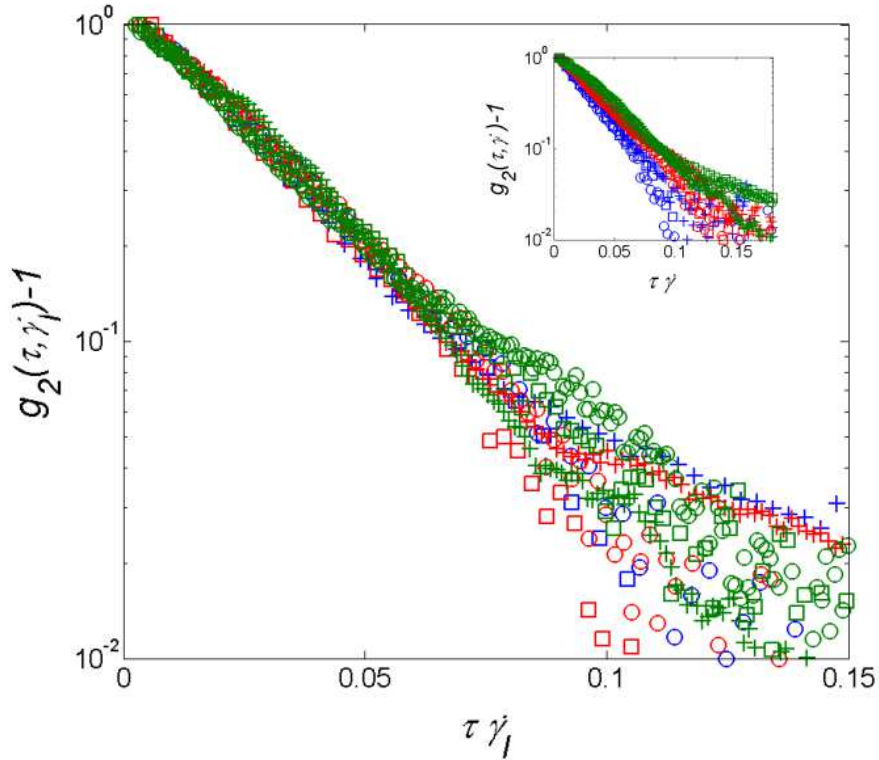


Figure 4-32. Fonction d'autocorrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ corrigée pour différents taux de cisaillement dans le cas d'une solution brownienne de viscosité $\eta = 11.4 \text{ Pa.s}$ à 24°C . Les particules sont des sphères mono-disperses de polystyrène de taille $\Phi = 180 \text{ nm}$. Différents ROI sont analysés : (bleu : au voisinage du rotor, rouge : au milieu de l'entrefer, vert : au voisinage du stator) Principal : normalisation par le taux de cisaillement local. Encart : normalisation par le taux de cisaillement appliqué par le rhéomètre.

On observe sur cet insert que les courbes sont très imparfaitement superposées si l'on utilise le taux de cisaillement moyen appliqué par le rhéomètre. Par contre, si la normalisation est faite par le taux de cisaillement local (calculé par PIV) on obtient une excellente superposition des courbes en une seule courbe maitresse, confirmant notre analyse. Cette courbe maitresse peut être utilisée pour définir une limite supérieure du temps caractéristique mesurable des temps de relaxation additionnels du matériau. Un exemple de ces dynamiques sont les réarrangements plastiques dans les solides amorphes, un sujet d'une grande importance actuellement. En effet, pour un taux de cisaillement donné $\dot{\gamma}$, aucun mécanisme de relaxation avec un temps (à une échelle de longueur $1/q$ sondée par l'expérience) plus petit que $\tau_{cis} \approx 4\pi\sqrt{2}/(qL\dot{\gamma}_l)$ (voir l'annexe de l'article pour plus de détails) ne pourra accélérer la décroissance de $g_2(\tau)-1$. Notre méthode devrait être particulièrement utile pour étudier les dynamiques microscopiques des matériaux à très faible taux de cisaillement, une expérience de fluage ou une expérience de fatigue sur un solide mou.

4.5 Conclusions

Le nouvel outil expérimental que j'ai développé permet une étude multi-échelle des matériaux sous cisaillement avec une excellente résolution spatio-temporelle. La réponse globale donnée par le rhéomètre est couplée à la réponse microscopique calculée sur les images de speckle. La résolution de notre expérience en déplacement est meilleure que le micromètre. Le champ de vitesse est calculé sur des temps inférieurs à 1s et avec une résolution spatiale d'environ 100 μm , caractéristiques qui pourraient permettre d'étudier des matériaux hétérogènes en régime transitoire. Enfin, grâce à l'algorithme de correction du drift, il devient surtout possible de sonder la dynamique microscopique d'un échantillon sous cisaillement, si ce cisaillement est suffisamment faible, donc en particulier les phénomènes de fluage sur les matériaux mous.

Références

- [1] C. E. Willert et M. Gharib, « Digital particle image velocimetry », *Exp. Fluids*, vol. 10, n° 4, p. 181–193, 1991.
- [2] P. T. Tokumaru et P. E. Dimotakis, « Image correlation velocimetry », *Exp. Fluids*, vol. 19, n° 1, p. 1–15, 1995.
- [3] I. Grant, « Selected papers on particle image velocimetry », *Soc. Photo Opt.*, vol. 99, 1994.
- [4] C. E. Willert et M. Gharib, « Digital particle image velocimetry », *Exp. Fluids*, vol. 10, n° 4, p. 181–193, 1991.
- [5] R. J. Adrian, « Particle-imaging techniques for experimental fluid mechanics », *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 23, n° 1, p. 261–304, 1991.
- [6] L. M. Lourenco, A. Krothapalli, et C. A. Smith, « Particle image velocimetry », in *Advances in fluid mechanics measurements*, Springer, 1989, p. 127–199.
- [7] J. Westerweel, « Digital Particle Image Velocimetry-Theory and Application », *PhD Thesis Delft Univ. Press*, 1993.
- [8] M. Raffel, C. E. Willert, Steven Wereley, et J. Kompenhans, *Particle Image Velocimetry: A Practical Guide*. Springer, 2013.
- [9] J. Westerweel, « Fundamentals of digital particle image velocimetry », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 12, p. 1379, 1997.
- [10] R. D. Keane et R. J. Adrian, « Theory of cross-correlation analysis of PIV images », *Appl. Sci. Res.*, vol. 49, n° 3, p. 191–215, 1992.
- [11] Adrain RJ, « “Statistical properties of particle image velocimetry measurements in turbulent flow”, *Laser Anemometry in Fluid Mechanics* », *Lisbon Inst. Super. Tec.*, vol. 115, n° 29, 1988.
- [12] R. J. Adrian, « Scattering particle characteristics and their effect on pulsed laser measurements of fluid flow: speckle velocimetry vs particle image velocimetry », *Appl. Opt.*, vol. 23, n° 11, p. 1690–1691, 1984.
- [13] M. Raffel, C. E. Willert, Steven Wereley, et J. Kompenhans, *Particle Image Velocimetry: A Practical Guide*. Springer, 2013.
- [14] H. G. Maas, A. Gruen, et D. Papantoniou, « Particle tracking velocimetry in three-dimensional flows », *Exp. Fluids*, vol. 15, n° 2, p. 133–146, juill. 1993.
- [15] W. H. Press, *Numerical recipes the art of scientific computing*. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 2007.
- [16] F. Scarano et M. L. Riethmuller, « Iterative multigrid approach in PIV image processing with discrete window offset », *Exp. Fluids*, vol. 26, n° 6, p. 513–523, mai 1999.
- [17] A. K. Prasad, R. J. Adrian, C. C. Landreth, et P. W. Offutt, « Effect of resolution on the speed and accuracy of particle image velocimetry interrogation », *Exp. Fluids*, vol. 13, n° 2–3, p. 105–116, juin 1992.
- [18] L. Gui et S. T. Wereley, « A correlation-based continuous window-shift technique to reduce the peak-locking effect in digital PIV image evaluation », *Exp. Fluids*, vol. 32, n° 4, p. 506–517, avr. 2002.
- [19] J. Nogueira, A. Lecuona, et P. A. Rodríguez, « Local field correction PIV, implemented by means of simple algorithms, and multigrid versions », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, n° 11, p. 1911, 2001.
- [20] F. Scarano, « Iterative image deformation methods in PIV », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 13, n° 1, p. R1, 2002.

- [21] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, et L. Cipelletti, «Time Resolved Correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics », arXiv e-print cond-mat/0508047, août 2005.
- [22] J. J. Wang, D. Yavich, et L. G. Leal, « Time-resolved velocity gradient and optical anisotropy in linear flow by photon correlation spectroscopy », *Phys. Fluids 1994-Present*, vol. 6, n° 11, p. 3519–3534, nov. 1994.
- [23] B. J. Ackerson et N. A. Clark, « Dynamic light scattering at low rates of shear », *J. Phys.*, vol. 42, n° 7, p. 929–936, 1981.
- [24] G. G. Fuller, J. M. Rallison, R. L. Schmidt, et L. G. Leal, « The measurement of velocity gradients in laminar flow by homodyne light-scattering spectroscopy », *J. Fluid Mech.*, vol. 100, n° 03, p. 555–575, oct. 1980.
- [25] K. J. Måløy, W. Goldburg, et H. K. Pak, « Spatial coherence of homodyne light scattering from particles in a convective velocity field », *Phys. Rev. A*, vol. 46, n° 6, p. 3288–3291, 1992.
- [26] J.-B. Salmon, S. Manneville, A. Colin, et B. Pouligny, « An optical fiber based interferometer to measure velocity profiles in sheared complex fluids », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 22, n° 02, p. 143–154, 2003.
- [27] T. M. Lehmann, C. Gönner, et K. Spitzer, « Survey: Interpolation methods in medical image processing », *Med. Imaging IEEE Trans. On*, vol. 18, n° 11, p. 1049–1075, 1999.
- [28] L. Cipelletti, G. Brambilla, S. Maccarrone, et S. Caroff, « Simultaneous measurement of the microscopic dynamics and the mesoscopic displacement field in soft systems by speckle imaging », *Opt. Express*, vol. 21, n° 19, p. 22353, sept. 2013.

RheoSpeckle: a new tool to investigate local flow and microscopic dynamics of soft matter under shear

N. Ali¹, DCD. Roux¹, L. Cipelletti², and F.Caton¹

¹ Univ. Grenoble Alpes, LRP, F-38000 Grenoble, France
CNRS, LRP, F-38000 Grenoble, France

² Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, F-34095 Montpellier, France

E-mail: nabil.ali@univ-grenoble-alpes.fr, denis.roux@univ-grenoble-alpes.fr

Abstract

To investigate the interplay between microscopic dynamics and macroscopic rheology in soft matter, we couple a stress-controlled-rheometer equipped with a Couette cell to a light scattering setup in the imaging geometry, which allows us to measure both the deformation field and the microscopic dynamics. To validate our setup, we test two model systems. For an elastic solid sample, we recover the expected deformation field within 1 μm . For a pure viscous fluid seeded with tracer particles, we measure the velocity profile and the dynamics of the tracers, both during shear and at rest. The velocity profile is acquired over a gap of 5 mm with a temporal and spatial resolution of 1 s and 100 μm , respectively. At rest, the tracer dynamics have the expected diffusive behavior. Under shear, the microscopic dynamics corrected for the average drift due to solid rotation scale with the local shear rate, demonstrating that our setup captures correctly the relative motion of the tracers due to the affine deformation.

1 Introduction

Many complex fluids and viscoelastic systems of industrial and biological relevance including gels, concentrated colloidal suspensions or emulsions, surfactant phases, composite materials, biogels, and biological fluids such as mucus are heterogeneous on length scales of the order of 1 μm – 100 μm . The impact of this heterogeneity on the macroscopic rheology is currently of great interest [1] [2] [3], both at a fundamental level and for industrial applications. Indeed, a complex fluid may be characterized by the existence of a relevant mesoscopic length scale in between the size of individual molecules and the size of the sample [4]. The existence of such microstructure can lead to a very rich mechanical behavior, as exemplified by the non-monotonic relation between an applied shear stress and the resulting shear deformation, e.g. in wormlike micelle solutions [5], lyotropic lamellar phases [6] or, quite generally, in yield stress fluids [1] [7].

To fully understand these behaviors, these materials should be probed not only at the macroscopic scale, as in conventional rheology, but also at the scale of their heterogeneity. During the last years, several non-destructive techniques have been introduced to investigate heterogeneous flows at small scale, such as: Particle Imaging Velocimetry PIV [8], laser doppler velocimetry LDV [9] and speckle-based ultrasonic velocimetry methods [10] [11]. All these powerful techniques use micron-sized tracer beads that may perturb the sample structure. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) [12] [13] is an

alternative appealing, non-invasive method, but it requires the use of powerful magnets and thus remains costly and difficult to implement.

Here, we probe the deformation field and the microscopic dynamics of a mechanically driven material using non-conventional, space-resolved dynamic light scattering. We work in the single scattering regime; accordingly, only minute amounts (volume concentration $\sim 10^{-5}$) of tracer particles on the nanometric scale have to be added to the sample. In fact, adding tracers is not even strictly required, provided that the sample displays sufficient refractive-index fluctuations, as recently shown in a microscopy-based apparatus [14]. The setup couples a speckle imaging apparatus, described in detail below, to a MCR301 stress-controlled rheometer (Anton Paar) equipped with a transparent Couette cell. In brief, the sample is illuminated by a laser beam that crosses the Couette geometry perpendicularly to the rotation axis. The laser light is scattered by the tracer particles, thereby creating an interference pattern termed speckle image [15]. The optical layout is inspired by the imaging geometry proposed by Duri et al [16]: each portion of the speckle image corresponds to a well-defined zone of the illuminated sample. Accordingly, the motion of the sample, e.g. under shear, is reflected by a displacement of the speckle field that can be precisely measured. In addition to the drift motion, the speckles exhibit intensity fluctuations that are associated to the relative motion of the tracers, thereby providing valuable information on the microscopic dynamics of the sample. These intensity fluctuations are analyzed using the multispeckle variant of dynamic light scattering [17] [18] [19]. Dynamic light scattering probes the dynamics on a length scale of the order of the inverse scattering vector $q = 4\pi n \lambda^{-1} \sin \theta / 2$, where n is the solvent refractive index, λ is the in-vacuo laser wavelength and θ is the scattering angle.

The paper is organized as follows. In Section 2, we first introduce briefly the tested systems. We then describe the setup, we an emphasis on the choice of the optimum speckle size. Section 3 introduces the various algorithms for measuring the deformation field and the microscopic dynamics corrected for the contribution of the average drift. A test of the algorithm on synthetically generated speckle patterns is also shown here. Section 4 deals with a series of tests of the new apparatus, on a purely elastic solid and on a Newtonian fluid. For the former, the measured deformation field in the elastic regime is successfully compared to the expected one. For the latter, we show that the velocity field under shear and the microscopic dynamics of the tracer particles, both at rest and under shear, can be precisely measured by the new setup. Section 5 recapitulates the main results.

2 Materials and Experimental setup

2.1 Materials

2.1.1 Elastic solid

Cross-linked polydimethylsiloxane (PDMS, Sylgard 184) is prepared by mixing a cross linker containing spherical silica particles of 300 nm diameter (manufactured by EPREI) with the elastomer at a ratio of 10:1. The sample is then degassed in a vacuum chamber. Finally, the sample is cured in an oven at 60°C for a few hours. The cross-linked PDMS behaves mechanically as an elastic solid (See Rheological curves in the SI).

2.1.2 Viscous fluid

The Newtonian sample is a dispersion of a polystyrene microspheres (diameter $D_h=180$ nm, measured using a commercial Malvern dynamic light scattering (DLS) instrument) in a 58% weight fraction aqueous solution of EmkaroxHV45, a high viscosity polyalkylene glycol. The sample is purely Newtonian (Rheological curves in the SI) with viscosity $\eta=11.4 Pa.s$ at $24^\circ C$. The particle volume fraction is fixed at $C=5 \times 10^{-5}$ in order to be in the single scattering condition.

2.2 Apparatus

A sketch of the RheoSpeckle experimental setup is shown in Figure 33. A MCR301 stress controlled-rheometer equipped with a transparent Couette plexiglass cell (internal radius $R_i=15$ mm, external radius $R_e=20$ mm) is coupled with a speckle-imaging system. A linearly polarized (along the y axis), single-mode laser (MSLIII, CNI, China, $\lambda=532$ nm), is used to illuminate the sample in the plane defined by the velocity and velocity gradient directions. A laser sheet is produced using two lenses. The first ($f_{l1}'=200$ mm) focuses the laser in the observation plane. The second one (cylindrical lens, $f_{l2}'=-25.4$ mm) is placed at 65 mm from the first lens, and produces a 5 mm wide and 500 μ m thick laser sheet. The coherent light is scattered by the tracer particles (or by the fluctuations of refractive index inherent to the sample). The light scattered at 90° is reflected by a non-polarizing mirror before being collected by a lens with focal length $f_{l3}'=150$ mm. A diaphragm placed in the focal plane of the lens allows adjusting the speckle size as explained hereafter. The role of this lens is to form an image of the scattering volume onto the sensor of a CCD camera (acA640-100gm, Basler, Germany). The magnification value $G=0.5$ is chosen so as to image the full gap onto the detector area (2.8×3.7 mm²). The collected light is scattered at a scattering vector $q \sim 22$ μ m, thus probing the microscopic dynamics of the sample on a length scale $q^{-1} \sim 50$ nm [20].

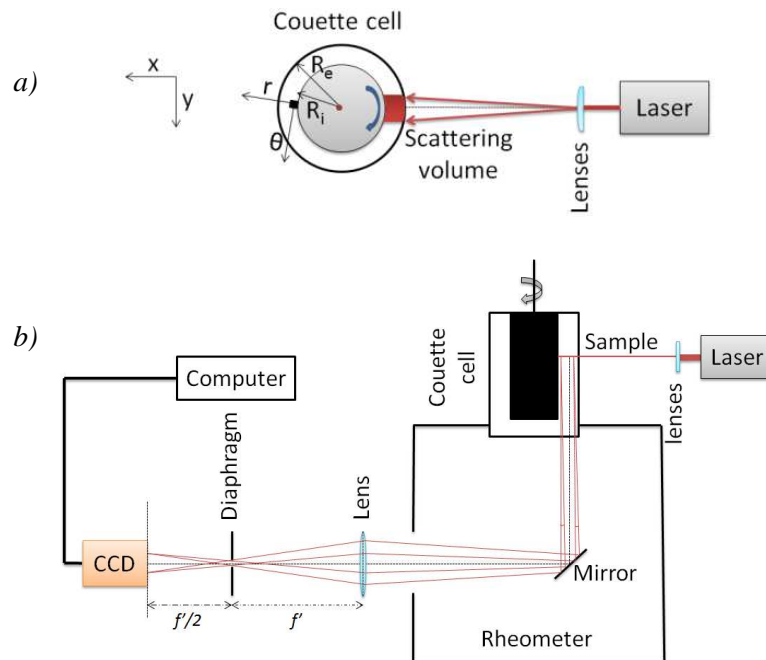


Figure 33. (Color online). Sketch of the experimental set-up (RheoSpeckle). a) Top view, b) Side view.

2.3 Choice of the speckle size

The diaphragm shown in Figure 33(b) allows the average size of the speckles S , to be adjusted. In this configuration, the size of the speckles is inversely proportional to the diaphragm aperture D and depends on the wavelength λ , the magnification value G and the distance between the diaphragm and the image plane d via [21]

$$S = 2.4 \frac{\lambda G d}{D} \quad (1)$$

If the speckle size is significantly smaller than the pixel size, the speckle contrast decreases as the square root of the number of coherence regions inside the measurement area [22]. A low contrast makes the analysis of the speckle images difficult. On the other hand, however, the number of collected speckles should be maximized, in order to achieve the best averaging. This is particularly important since the image will be divided in smaller portions to be independently processed in order to gain insight on the local properties of the sample. It is therefore important to adjust the speckle size in order to strike the best compromise between a good contrast and a large number of collected speckles.

To investigate this issue, we measure the speckle size of frozen speckle patterns produced by the seeded PDMS. A series of speckles images scattered by a volume of $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ are taken for a series of diaphragm apertures, ranging from 2 to 6 mm. We quantify the speckle size by calculating the spatial autocorrelation function $\text{corr}[I, I](k, l)$ of the images taken with different diaphragm apertures, where

$$\text{corr}[I, I](k, l) = \frac{\text{cov}[I, I](k, l)}{\text{var}[I]} \quad (2)$$

$$\text{cov}[I, I](k, l) = \frac{1}{N} \sum_{r,c} I_{r,c} I_{r+k,c+l} - \frac{1}{N^2} \sum_{r,c} I_{r,c} \sum_{r,c} I_{r+k,c+l} \quad (3)$$

$$\text{var}[I] = \frac{1}{N} \sum_{r,c} I_{r,c}^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_{r,c} I_{r,c} \right)^2 \quad (4)$$

Here, $I_{r,c}$ is the intensity at a time t of the pixel at row r and column c and k and l are spatial shifts expressed in number of rows and columns, respectively. We fit the autocorrelation function with a Gaussian curve characterized by the full width S at half height. The contrast of the speckle pattern corresponds to the value of $\text{corr}[I, I](x=0, y=0)$ and the noise level is the standard deviation of the base line of $\text{corr}[I, I]$ (see inset of Figure 34(a)).

Figure 34(a), shows the speckle size S plotted as a function of diaphragm aperture D , showing good agreement between theory (Eq.(1)) and experiments. Figure 34(b) shows the contrast and noise levels as a function of the speckle size. The contrast increases with speckle size and a maximum is reached for a speckle size of 4.5 pixels. However, the noise level is smallest when the speckle size is between 2 and 3 pixels. Hence, we choose as the optimum value of the speckle size 3 pixels, which gives us a good compromise between the contrast (>0.5) and the noise level ($<10^{-2}$). This value of S is consistent with the one found by Viasnoff et al [23] for a multispeckle apparatus for Diffusing Wave Spectroscopy (highly turbid samples) in the far-field transmission geometry.

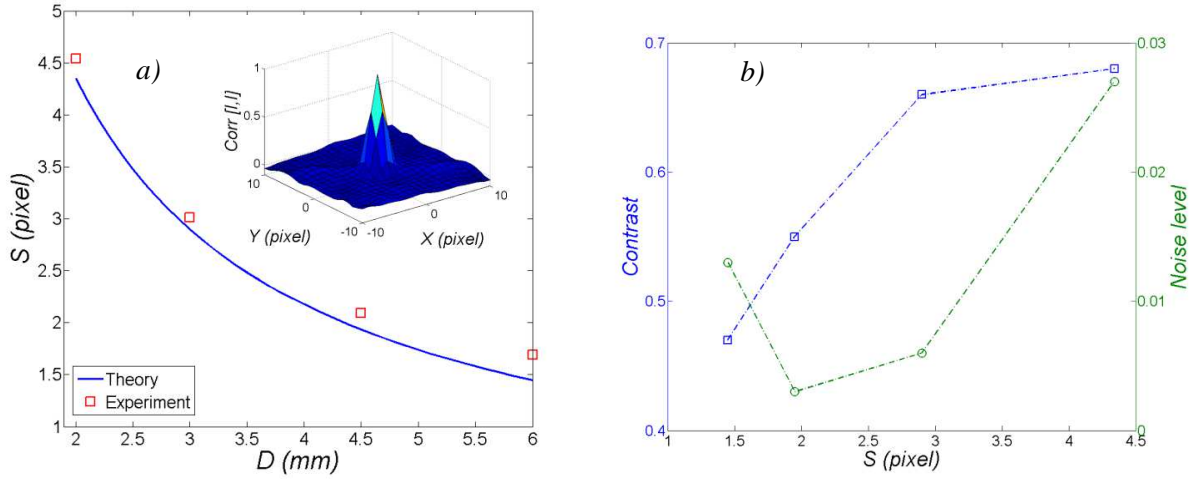


Figure 34. (Color online). a) Measured speckle size as a function of the diaphragm diameter D (squares) and theoretical prediction (line, Theoretical curve from Eq (1)). The speckle size is defined as the full width at half height of a Gaussian fit to the intensity spatial autocorrelation function. Inset: 3D Spatial intensity autocorrelation function for $D = 3\text{mm}$ as a function of the spatial shift in number of pixels along x and y . b) Contrast (left axis) and noise level (right axis) as a function of the speckle size.

3 Space-resolved dynamic light scattering

To probe the microscopic dynamics of materials, we use the space- and time-resolved correlation method of [24] and [15]. The space and time-resolved intensity correlation is defined as follow:

$$c_I(t, \tau) = \frac{\langle I_p(t) I_p(t + \tau) \rangle_r}{\langle I_p(t) \rangle_r \langle I_p(t + \tau) \rangle_r} - 1 \quad (5)$$

In the above equation I_p is the scattered intensity of the p -th pixel of a region of interest (ROI) centered around the position r , and the averages are taken over all pixels of the ROI. A ROI corresponds to a small volume in the Couette gap, typically of size $0.2 \times 0.2 \times 0.5 \text{ mm}^3$. The average dynamics is quantified by calculating the usual DLS intensity correlation function, expressed in terms of $c_I(t, \tau)$ by:

$$g_2(\tau) - 1 = \langle c_I(t, \tau) \rangle_t \quad (6)$$

One must be cautious in applying Eqs (5) and (6) to a sheared sample. When a sample is sheared in the gap of the Couette geometry, it is submitted to a deformation field which is the sum of a solid rotation and of a stretching. Locally, the solid rotation results in a drift of the sample. As a consequence, the speckle pattern corresponding to a ROI will be progressively shifted. Additionally, as the ROI is stretched, the scatterers are displaced relatively to each other, which results in intensity fluctuations on top of the speckle drift motion. This relative motion cannot be directly obtained by applying Equations 5 and 6, because these correlation functions are sensitive also to the speckle drift, not only to the intensity fluctuations resulting from the relative motion of the scatterers. To measure both the local drift and the microscopic dynamics, we use the method introduced in Ref. [25]. First, the drift is reconstructed from the position of the peak of the spatial crosscorrelation between two images taken at time t and $t + \tau$, as in conventional particle imaging velocimetry (PIV) [26] [27]. Then, to correct for the contribution of drift, we calculate for each ROI $c_I(t, \tau)$ and $g_2(\tau) - 1$ in a reference frame that is co-moving at the same drift velocity as that of the ROI. As shown in [25], such drift-corrected correlation function may be conveniently calculated by applying the following formula:

$$g_2(\tau) - 1 = \frac{\sum_{k,l=-M/2+1}^{M/2} h(\delta y - k) h(\delta x - l) \text{cov}[J, I](k + i_y, l + j_x)}{\bar{I} \bar{J}} \quad (7)$$

Here, I is the matrix of intensity values at time t , J is the corresponding intensity matrix at time $t + \tau$, k and l are spatial shifts expressed in number of rows and columns, $\bar{I} = N^{-1} \sum_{r,c} I_{r,c}$ and similarly for \bar{J} , h is a truncated windowed sinc function with an even number M of elements for evaluating the kernel h , $\Delta x = j_x + \delta x$ and $\Delta y = i_y + \delta y$ are the displacement between the two images I and J in the x and y direction, respectively, with $j_x = \text{floor}(\Delta x)$ and $i_y = \text{floor}(\Delta y)$, where $\text{floor}(x)$ designates the smallest integer $\leq x$.

To test the efficiency of the solid drift correction method and to evaluate the best choice of M , we numerically apply successive homogeneous displacements (i.e. solid drifts) of 1 pixel into each direction to a real speckle image generated by the cross-linked PDMS at rest.

Figure 35 shows the resulting intensity correlation function as a function of the imposed displacement, using Eq (6) (raw data) or Eq (7) (drift-corrected data). The correlation function computed from the uncorrected data decreases rapidly to zero while the corrected one remains constant for all imposed displacements. These data demonstrate that the drift correction eliminates the contribution due to the solid body motion, thus allowing the microscopic relative motion to be correctly measured.

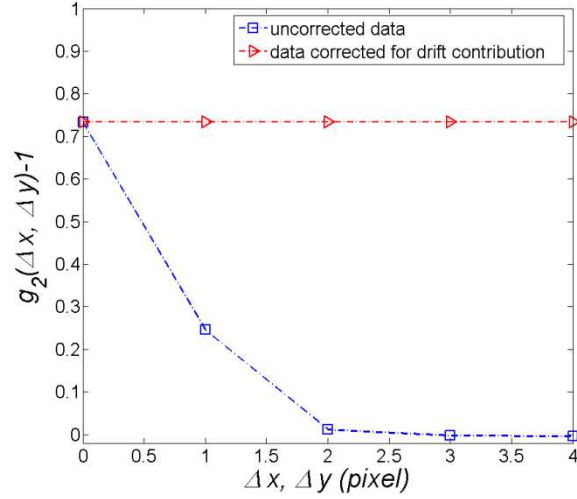


Figure 35. (Color online) Intensity correlation functions as a function of the imposed displacement for a time series of speckle images undergoing a rigid shift. The (numerically) applied displacement is 1 pixel along x and 1 pixel along y per frame. The red triangles have been obtained using the drift-corrected formula, Eq (7), while the blue squares correspond to the usual formulas, Eqs. (5) and (6). The size of the ROI is 30×30 pixel² and $M = 2$.

An important point in the calculation of the corrected correlation function is the value of the factor M which corresponds to the number of terms of the kernel function. We now show that this factor controls the accuracy of the correction scheme for subpixel displacements. We apply to the initial speckle image a series of consecutive displacements of 0.5 pixel along the x direction and of 0.5 pixel along the y direction, using a bilinear interpolation function available in Matlab (i.e. the function calculates the new pixel value as the weighted average of intensity of the four nearest pixels).

Figure 36 shows the corrected intensity correlation function as a function of the displacement for ROIs of size 30×30 pixel². The correlation function clearly oscillates: for half-integer displacements the correlation is lower than expected, while for integer displacements the correlation is identical to the auto-correlation of the initial image. As the factor M is increased, the spurious loss of correlation due to sub-pixel shift is reduced. Note however that a large value of M will lead to an unacceptable increase in computation time. As shown in Figure 36, $M=8$ to 10 appears to be a good compromise. In the following, we systematically use $M=10$.

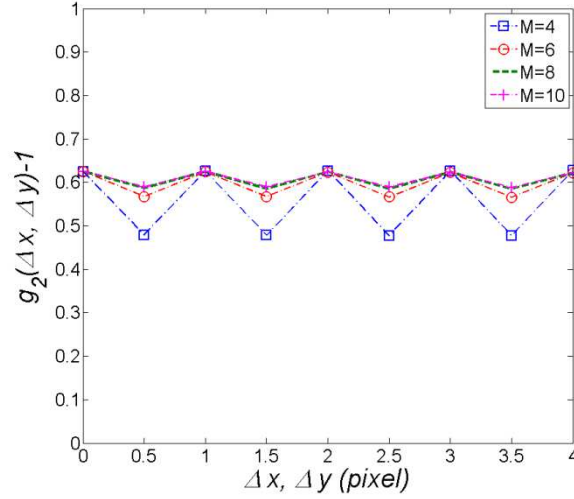


Figure 36. (Color online). Drift-corrected intensity correlation $g_2(\Delta x, \Delta y) - 1$ as a function of applied displacement, for different values of M . The applied displacement is 0.5 pixel along the x direction and 0.5 pixel along the y direction per frame. The size of ROI is 30×30 pixel² and speckle size is $S = 2.7$ pixels.

4 Experimental tests

In this section, we test our setup on two limiting cases: an elastic solid and a Newtonian liquid. For the former, we first check the consistency between an imposed macroscopic displacement and the displacement calculated from the speckle pattern. We then apply a constant shear strain, against which we compare the strain profile across the Couette gap calculated from the local drift of the speckle pattern. Finally, we apply a time-varying sinusoidal shear strain and check whether the measured sample response is consistent with linear elasticity. For the Newtonian liquid, we verify that the velocity profile extracted from the drift of the speckle pattern agrees with that inferred from the applied shear rate. Additionally, we investigate the (drift-corrected) intensity correlation functions probing the microscopic dynamics of the tracer particles, both at rest and under shear, confirming quantitatively the Newtonian character of the fluid.

4.1 Elastic solid

In order to evaluate the resolution, accuracy, and repeatability of our setup, we first evaluate its performance on an elastic solid. We use the reticulated PDMS seeded with 300 nm diameter Silica particles which produces a frozen speckle pattern. The particle's concentration is sufficiently small to neglect multiple scattering. By analyzing the speckle images using a Particle Image Velocimetry [26] [27] software (PIVlab) [28], we first measure the displacement field when the sample is uniformly displaced using a translational optical stage. We then measure the displacement field in response to a sinusoidal shear strain.

4.1.1 Homogeneous displacement

Figure 37 (a) shows the micro-displacement map of different ROIs obtained for an applied displacement of 20 μm using a manual micrometric translation stage in place of the Couette cell geometry. The colors indicate the magnitude of displacement, ranging from blue (10 μm) to red (30 μm). As expected, the measured displacement is uniform throughout the scattering volume with an excellent homogeneity. The recorded average displacement is 19.87 μm , in excellent agreement with the applied displacement (20 μm). Figure 37(b) displays the Probability Density Function of the shifts for all ROIs. The continuous red line is a Gaussian fit with a variance of 0.13 μm^2 , i.e. standard deviation of 0.36 μm , indicative of the accuracy of our setup in measuring a rigid displacement.

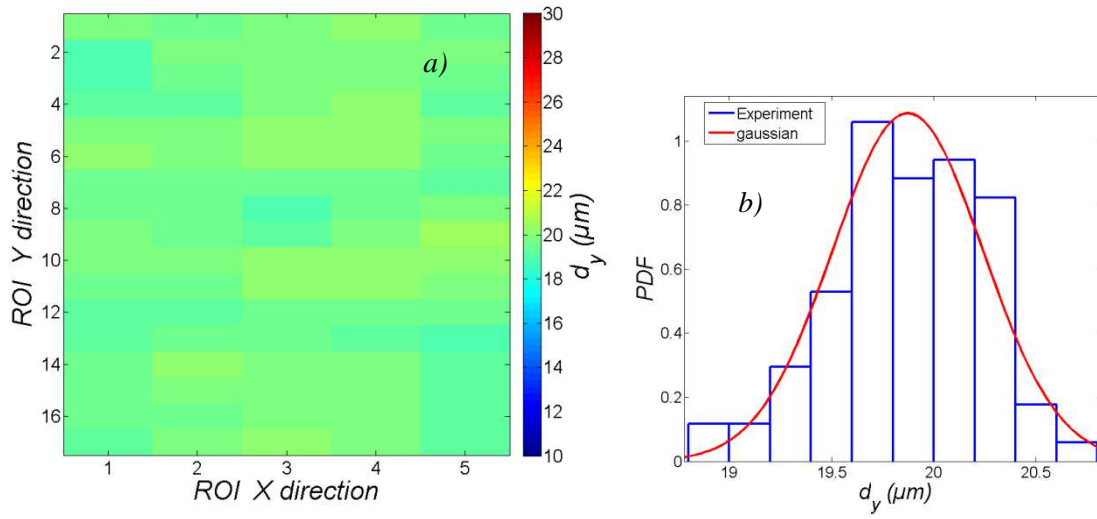


Figure 37. (Color online). a) micro-displacement map measured between two pairs of speckle images generated by a sample of PDMS. The first image is taken at rest and the second one after physically translating the sample by 20 μm . b) PDF (Probability Density Function) of the displacements in the y direction, obtained from the data for all ROIs.

4.1.2 Step shear strain

We now evaluate the performance of our setup in the case of a simple shear applied to an elastic solid. For that, a shear strain is applied to a PDMS sample filling the Couette geometry. We take a first speckle image of the gap at rest and then a second one after applying a shear strain $\gamma = 0.3\%$. The PIVlab software is used to measure the displacement field in the Couette cell gap.

Figure 38 shows the displacement $d_\theta(r)$ computed from the analysis of the speckle images. The red line is the theoretical shear strain profile:

$$d_\theta(r) = \frac{\theta R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} \left(\frac{R_e^2}{r} - r \right), \quad (8)$$

where R_i is the radius of the inner cylinder, R_e that of the outer one and θ is the deflection angle applied by the rheometer.

Figure 38 shows a good agreement between the experimental and theoretical profiles (Eq (8)). Moreover, the value of the displacement approaches zero in the vicinity of the stator, confirming that the PDMS sticks well to the wall and does not present any slip. The inset shows that the radial component of displacement is close to zero ($d_r(r) \approx 0$), as expected.

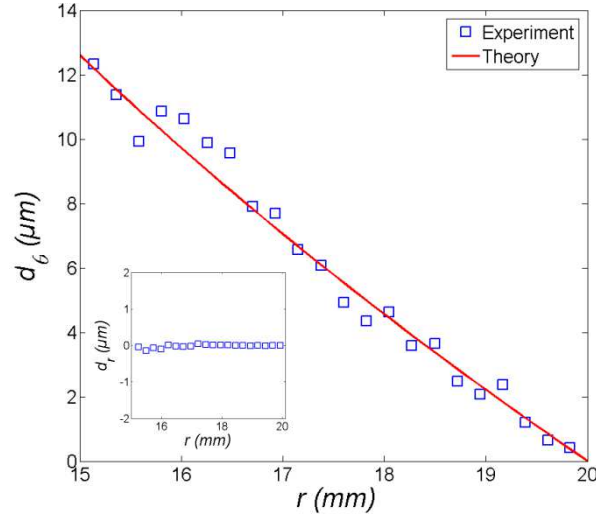


Figure 38. (Color online). Tangential displacement profile $d_\theta(r)$ measured between two pairs of speckle images generated by a sample of PDMS. The first image is taken at rest, the second one after applying a shear strain $\gamma = 0.3\%$. Inset: radial displacement profile $d_r(r)$ vs r .

4.1.3 Oscillatory shear strain

The linear regime of an elastic material corresponds to the absence of evolution of its microscopic structure, besides the trivial affine deformation field. As a consequence, the speckle field should come back to its original pattern if a shear strain is applied and then removed. To verify that, a small oscillatory shear strain ($\gamma = 0.05$, $f = 0.4\text{Hz}$) is applied, while recording speckle images at 20 frames/s during 90 seconds.

Figure 39 (a) shows the intensity autocorrelation function with no drift correction (Eq (6)), calculated for different ROIs from a time series of speckle images taken while the sample undergoes oscillatory shear strain. For all ROIs, $g_2(\tau) - 1$ exhibits oscillations that are perfectly synchronous with the imposed deformation, and recovers its initial value at the beginning of each period. This demonstrates that the sample recovers its microscopic structure, indicative of a fully linear material response at the microscopic scale. The amplitude of the oscillations of $g_2(\tau) - 1$ is maximal for the ROIs close to the rotor: this is related to the strain-induced relative motion of the scatterers that will be investigated in detail in subsection 4.2.2.2. For the ROIs close to the stator, the values of $g_2(\tau) - 1$ are almost constant, showing small oscillations that are the result of the scatterers average motion in the finite-sized ROI, whose width is 50 pixels.

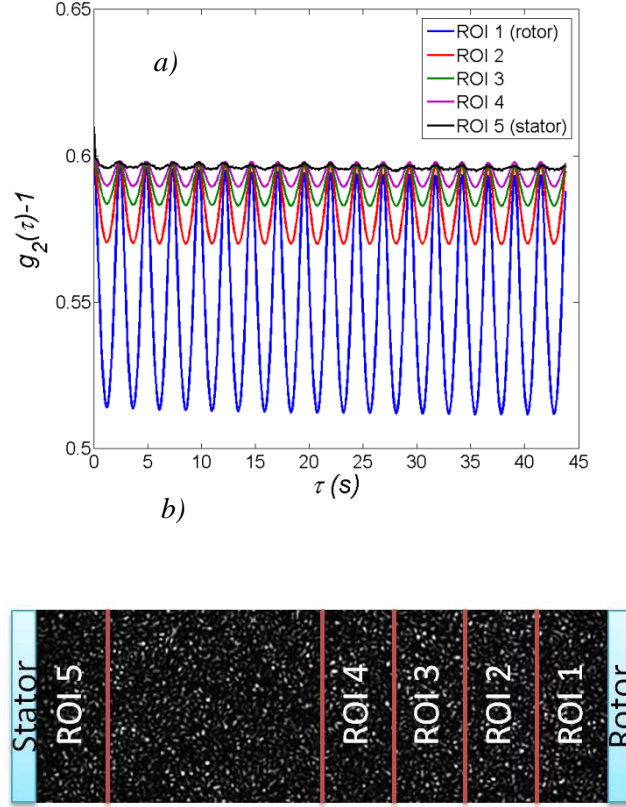


Figure 39. (Color online). a) Intensity correlation function $g_2(\tau)-1$ calculated from speckle images generated by an elastic solid (PDMS) under oscillatory strain ($\gamma = 0.05\%$, $f = 0.4\text{Hz}$) in the linear domain. The different curves are measured at various locations in the gap, as shown in b). The ROI size is 50×150 pixel.

4.2 Newtonian fluid

To complete the experimental setup validation, we fill the Couette geometry with a Newtonian fluid seeded with small amounts of polystyrene Brownian particles (see subsection 2.1.2 for more details). We first determine the particle's diameter by measuring $g_2(\tau)-1$ at rest. We then shear the suspension by applying a constant shear rate while recording speckle images. For the sequence of images acquired under constant shear, we use the PIVlab software to calculate the velocity profile in the gap. We then calculate the drift-corrected intensity correlation function, using Eq (7).

4.2.1 Microscopic dynamics at rest

Figure 40 shows the intensity correlation function, corrected for the dark noise and the non-uniform illumination as discussed in [29], for the Newtonian suspension at rest. The decay of $g_2(\tau)-1$ follows a single exponential, as expected for nearly monodisperse Brownian particles. The continuous red line is an exponential fit yielding a hydrodynamic diameter $D_h = 184\text{nm}$, which is in a very good agreement with $D_h = 180\text{nm}$ as quoted by the manufacturer. The quality of the fit can be better appreciated in the inset of the Figure 40 where $g_2(\tau)-1$ is plotted in a semilogarithmic graph: the

correlation function follows a straight line over more than 3 decades. Deviations from this behavior at large τ are due to the instantaneous noise of the camera [29] whose contribution to $g_2(\tau)-1$ has a magnitude of about 10^{-4} .

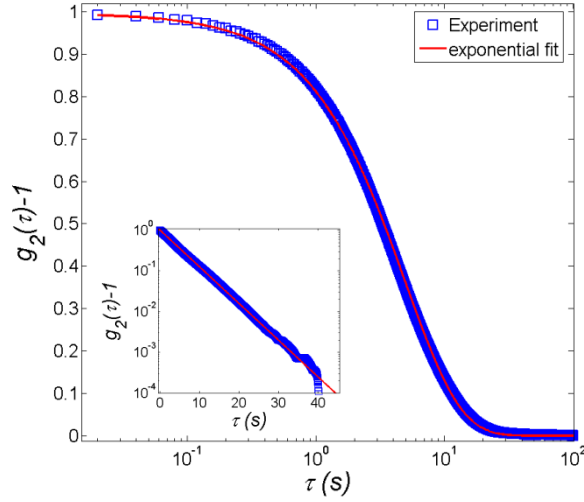


Figure 40. (Color online). Intensity correlation function as a function of time delay τ for Brownian particles (polystyrene nanospheres with hydrodynamic diameter $D_h = 180\text{nm}$) suspended in a Newtonian fluid (aqueous solution of Emkarox of viscosity $\eta = 11.4\text{Pa.s}$ at 24°C). Data are averaged over $N = 10000$ pixels and over $T_{\text{exp}} = 200\text{s}$.

4.2.2 Steady shear flow

4.2.2.1 Velocity profiles

Several constant shear rates were imposed to the fluid while recording speckle images with a frequency proportional to the applied shear rate. The inset of Figure 41 shows the velocity profiles in the gap of the Couette geometry for those shear rates. Velocity values obtained by PIV were averaged over 1s. The velocity in the gap is expected to be [30]:

$$v_\theta(r) = \frac{\Omega R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} \left(\frac{R_e^2}{r} - r \right), \quad (9)$$

where Ω is the angular velocity imposed by the rheometer.

Figure 41 is a non-dimensional representation of the velocity in the gap, showing a very good agreement between experimental data and theory (Eq (9)). Further, the velocity is close to zero in the vicinity of the outer cylinder ($r=20\text{mm}$) showing the absence of slip at the wall. Finally, a significant deviation from linearity is observed, showing that the shear rate is not constant in the gap, as indicated by Eq (9).

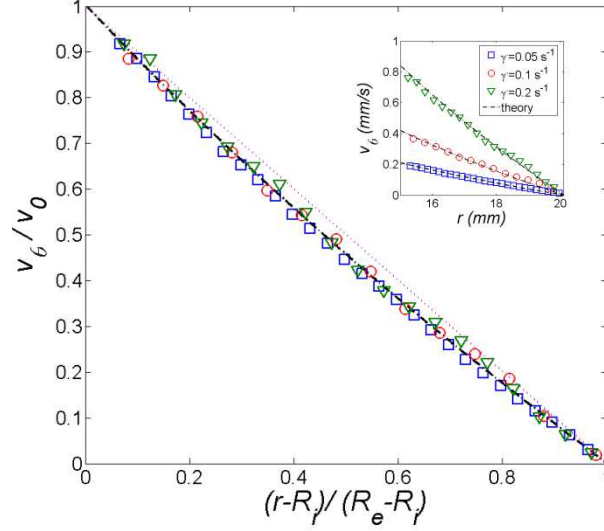


Figure 41. (Color online). Dimensionless shear velocity v_θ/v_0 vs dimensionless radial coordinate $(r-R_i)/(R_e-R_i)$. Inset: Velocity profiles as a function of the radial coordinate in the gap of a Couette cell, for different shear rates. The velocity is averaged over a time of 1s. Same sample as in figure. 8. Black dot dashed line: theory (Eq (9)), purple dotted line: linear velocity profile for comparison.

4.2.2.2 Microscopic dynamics under shear

Since shear is a combination of solid rotation and stretching, we expect the intensity correlation function to contain contributions from both the rigid drift and the relative motion due to the deformation associated with stretching. For the sake of comparison, we thus compute both the standard $g_2(\tau)-1$ (Eq (6)) and the drift-correct correlation function (Eq (7)) using the velocity field extracted from the PIV analysis.

Figure 42 shows the intensity correlation function for the fluid at rest and sheared at $\dot{\gamma}=0.1s^{-1}$, with and without the drift correction. Under shear, the characteristic decay time decreases by two decades for the uncorrected data and by one decade for the corrected ones. We emphasize that even after correction, $g_2(\tau)-1$ under shear does not superimpose on the curve for the sample at rest. This is due to the different origin of the microscopic dynamics (relative motion) in the two cases: at rest, the dynamics are due to Brownian motion, while under shear the relative displacement due to the deformation field adds up to the Brownian motion.

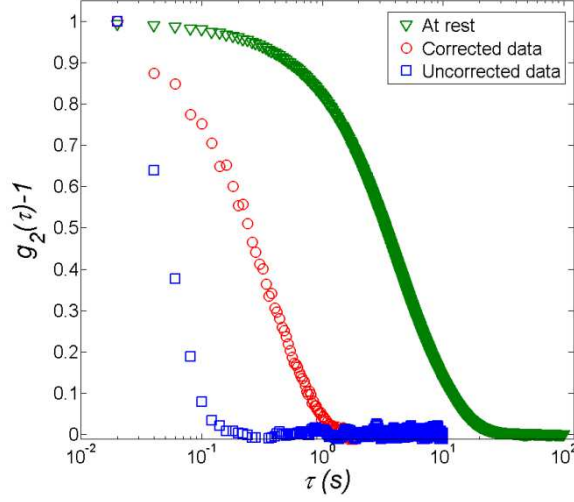


Figure 42. (Color online). Intensity correlation function $g_2(\tau)-1$ as a function of the time delay τ for the same suspension of Brownian particles in a Newtonian fluid as in figure. 9. $g_2(\tau)-1$ is measured at rest and under a constant shear rate $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$, with or without drift correction as indicated by the labels. The data are for a ROI located at $r=17.5\text{mm}$.

To understand the contribution of the deformation, we recall that in our imaging geometry each speckle corresponds to a small sample volume comprising many particles. When the sample is strained, the relative positions of the particles within this volume change proportionally to the strain value. Therefore, $g_2(\tau)-1$ decays significantly when the typical difference of displacement between two particles within this volume is such that $\Delta\vec{r}\cdot\vec{q} \approx 2\pi$ [20]. From this formula, we can calculate an estimate of the relaxation time $\tau_{shear}^{th} \approx 0.043\dot{\gamma}_l^{-1}$ (see Appendix for the calculation's details). Importantly, the relaxation time is expected to be inversely proportional to the applied shear rate.

As we can see in the inset of the Figure 43, for a given ROI $g_2(\tau)-1$ is indeed strongly dependent on the applied shear rate. Moreover, the correlation function decays significantly for $\tau_{shear}^{exp} \approx 0.04\dot{\gamma}_l^{-1}$, in excellent agreement with our estimate $\tau_{shear}^{th} \approx 0.043\dot{\gamma}_l^{-1}$. We note that the scaling of $g_2(\tau)-1$ when plotted vs $\dot{\gamma}\tau$ implies that, in the present case, the contribution of Brownian motion is negligible with respect to that due to the affine deformation. Indeed, Figure 42 shows that the decay time due to Brownian motion alone is of the order of 10 s, much larger than the longest decay time due to shear, which is on the order of 1 s (see inset of Figure 43).

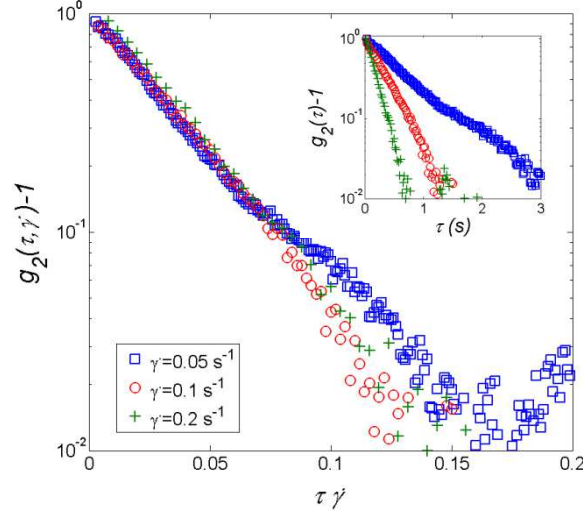


Figure 43. (Color online). Drift-corrected intensity correlation function $g_2(\tau)-1$ vs the normalized delay $\tau\dot{\gamma}$, for the same suspension of Brownian particles as in figures. 9 and 10. The correlation functions are measured for three values of the shear rate: $\dot{\gamma}=0.05\text{s}^{-1}$, $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$, and $\dot{\gamma}=0.2\text{s}^{-1}$, for a ROI of 32×32 pixel² located at $r=17.5\text{mm}$. Inset: Same data plotted as a function of the time delay τ .

Finally, we check in Figure 44 that the above scaling is valid throughout the whole gap of the Couette cell, by measuring the drift-corrected $g_2(\tau)-1$ for 3 different ROIs of 32×32 pixel², near the rotor ($r=15.7\text{mm}$), in the middle of the gap ($r=17.5\text{mm}$), and near the stator ($r=19.3\text{mm}$), respectively. The inset of Figure 44 shows that when using the average applied shear rate, the rescaling is poor. Using the local shear rate measured by PIV, we find again a remarkable scaling onto a single master curve, confirming the analysis detailed above. This master curve can then be used to set an upper limit on the measurable characteristic time of additional material relaxations, that may add up to the relative motion due to affine deformation. An example of such dynamics is plastic rearrangements in amorphous solids, a topic of great current interest. Indeed, for a given shear rate $\dot{\gamma}$, any relaxation mechanism with a time scale (at the length scale $1/q$ probed by the setup) shorter than $\tau_{\text{shear}} \approx 4\pi\sqrt{2}/(qL\dot{\gamma})$ (see Appendix) will measurably accelerate the decay of $g_2(\tau)-1$. The RheoSpeckle apparatus will therefore be particularly well suited to investigate the microscopic dynamics at very low shear e.g. during the slow creep of soft matter systems.

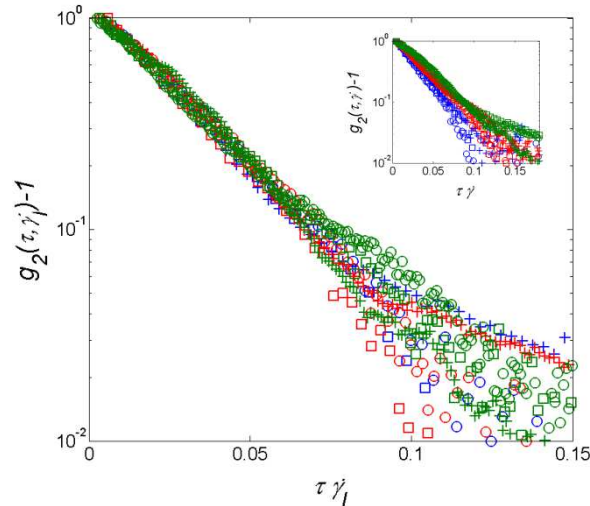


Figure 44. (Color online). Intensity correlation function $g_2(\tau)-1$ as a function of the delay τ normalized by the value of local shear rate $\dot{\gamma}_l$ for a suspension of Brownian particles. The $g_2(\tau)-1$ functions are measured for three values of the shear rate $\dot{\gamma} = 0.05s^{-1}$ (squares), $\dot{\gamma} = 0.1s^{-1}$ (circles) and $\dot{\gamma} = 0.2s^{-1}$ (pluses), in 3 different ROIs of the gap: blue symbols, near the rotor ($r=15.7mm$); red symbols, in the middle of the gap ($r=17.5mm$); green symbols, near the stator ($r=19.3mm$). Inset: same data, with τ normalized by the average shear rate $\dot{\gamma}$.

5 Conclusions

We have presented a new setup that couples conventional rheometry to space and time-resolved light scattering. The novel features of our setup are its ability to measure simultaneously the macroscopic rheological behavior, the local velocity, and the local microscopic dynamics of the material. The setup has been successfully tested using two ideal materials: an elastic solid and a Newtonian fluid. For the elastic solid sample, rigid translations are measured with an accuracy better than $1\text{ }\mu\text{m}$. Moreover, the rheological linear regime is found to also apply at the microscopic level, in that the initial microscopic configuration of the sample is perfectly recovered when the applied shear stress is removed.

The local flow of a Newtonian fluid has been measured over the full width of the gap (5 mm), with a temporal resolution of 1s and a spatial resolution, given by the ROI size, of $100\text{ }\mu\text{m}$. When the fluid is at rest, the microscopic dynamics of tracer particles is found to be quantitatively consistent with Brownian diffusion. Under shear, the decay of the correlation function is dominated by the contribution due to stretching; accordingly, the decay rate of the correlation function is found to be proportional to the applied shear rate.

Our setup opens the field to a better understanding of the behavior of transparent complex fluids, in particular for glassy or jammed soft materials where slow dynamics are coupled to the effects of an external stress.

Acknowledgments

The Laboratoire Rhéologie et Procédés is part of the LabEx Tec 21 (Investissements d’Avenir - grant agreement n°ANR-11-LABX-0030) and of the PolyNat Carnot Institut (Investissements d’Avenir - grant agreement n°ANR-11-CARN-030-01). LC acknowledges funding from the ANR (project FAPRES, ANR-14-CE32-0005-01).

Appendix: decay rate resulting from an affine shear deformation

We evaluate the term $\Delta\vec{r}\cdot\vec{q}$ discussed in subsection 4.2.2.2 for a shear deformation at constant shear rate. We start by calculating $\Delta\vec{r}$, the typical difference of displacement between two particles along the direction of \vec{q} . To estimate $\Delta\vec{r}$, we rely on the fact that the rate of deformation Γ can be

decomposed into a symmetric tensor E (stretch) and a skew-symmetric tensor Ω (solid rotation) as follows [30]:

$$\Gamma = 1/2(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) + 1/2(\nabla \vec{v} - \nabla \vec{v}^T) = E + \Omega \quad (\text{A1})$$

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_l & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_l/2 & 0 \\ \dot{\gamma}_l/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_l/2 & 0 \\ -\dot{\gamma}_l/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A2})$$

We recall that $g_2(\tau) - 1$ shown in figures 11 and 12 is corrected from the contribution of solid rotation, so that the decay of $g_2(\tau) - 1$ is the result of the relative displacement due to the stretch tensor E only.

Now, let's consider two particles belonging to a scattering volume V of typical size L that contributes to a given speckle. When applying a shear at a rate $\dot{\gamma}$ during a time τ_{shear}^{th} , the scattering volume is deformed by $\tau_{shear}^{th} E \cdot \vec{L}$, where \vec{L} is the characteristic vector of V . Since the displacement field has no z component, the relative displacement $\Delta \vec{r}$ is:

$$\Delta \vec{r} = \begin{pmatrix} \Delta r_x \\ \Delta r_y \\ \Delta r_z \end{pmatrix} = \tau_{shear}^{th} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_l/2 & 0 \\ \dot{\gamma}_l/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L \\ L \\ L \end{pmatrix} \quad (\text{A3})$$

$$\Delta \vec{r} = \begin{pmatrix} \Delta r_x \\ \Delta r_y \\ \Delta r_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\dot{\gamma}_l/2)L\tau_{shear}^{th} \\ (\dot{\gamma}_l/2)L\tau_{shear}^{th} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A4})$$

As the experimental scattering angle is $\theta = 90^\circ$, the scattering vector has components only along the directions of the incident (x) and scattered (z) light, with $q_x = q_z = q/\sqrt{2}$. It follows that:

$$\Delta \vec{r} \cdot \vec{q} = \begin{pmatrix} (\dot{\gamma}_l/2)L\tau_{shear}^{th} \\ (\dot{\gamma}_l/2)L\tau_{shear}^{th} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_x \\ 0 \\ q_z \end{pmatrix} = (\dot{\gamma}_l/2\sqrt{2})L\tau_{shear}^{th}q \quad (\text{A5})$$

Finally, the correlation function relaxes significantly for $\Delta \vec{r} \cdot \vec{q} = \Delta r_x \cdot q_x \approx 2\pi$. From Eq (A5), one has:

$$\dot{\gamma}_l \tau_{shear}^{th} \approx 4\pi\sqrt{2}/(qL) \quad (A6)$$

Using, $q = 22\mu m^{-1}$ and $L = \text{speckle size} = 19.04 \mu m$, the speckle size in our imaging geometry, we find $\dot{\gamma}_l \tau_{shear}^{th} \approx 0.043$, the result quoted in subsection 4.2.2.2.

References

- [1] Caton F and Baravian C 2008 Plastic behavior of some yield stress fluids: from creep to long-time yield *Rheol. Acta* **47** 601–7
- [2] Sprakel J, Lindström S B, Kodger T E and Weitz D A 2011 Stress Enhancement in the Delayed Yielding of Colloidal Gels *Phys. Rev. Lett.* **106**
- [3] Bauer T, Oberdisse J and Ramos L 2006 Collective rearrangement at the onset of flow of a polycrystalline hexagonal columnar phase *Phys. Rev. Lett.* **97** 258303
- [4] Anon 1998 *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (New York: Oxford University Press)
- [5] Berret J-F, Roux D C and Porte G 1994 Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear *J. Phys. II* **4** 19
- [6] Roux D, Nallet F and Diat O 1993 Rheology of lyotropic lamellar phases *EPL Europhys. Lett.* **24** 53
- [7] Barnes H A 1999 The yield stress—a review or “ $\pi\alpha\upsilon\tau\alpha \rho\epsilon\varsigma\iota\alpha$ ”—everything flows? *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **81** 133–78
- [8] Adrian R J and Westerweel J 2011 *Particle Image Velocimetry* (Cambridge University Press)
- [9] Kato S, Ito H, Ichikawa T and Kagami M 1996 Laser doppler velocimeter
- [10] Hein I A and O’Brien W D 1993 Current time-domain methods for assessing tissue motion by analysis from reflected ultrasound echoes—a review *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **40** 84–102
- [11] Jensen J A 1996 *Estimation of Blood Velocities Using Ultrasound: A Signal Processing Approach* (Cambridge University Press)
- [12] Callaghan P T 1993 *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy* (Clarendon Press)
- [13] Hanlon A D, Gibbs S J, Hall L D, Haycock D E, Frith W J and Ablett S 1998 Rapid MRI and velocimetry of cylindrical couette flow *Magn. Reson. Imaging* **16** 953–61
- [14] Buzzaccaro S, Secchi E and Piazza R 2013 Ghost Particle Velocimetry: Accurate 3D Flow Visualization Using Standard Lab Equipment *Phys. Rev. Lett.* **111**
- [15] Goodman J W 2007 *Speckle Phenomena in Optics: Theory and Applications* *Speckle Phenom. Opt. Theory Appl. Joseph W Goodman ISBN 0-9747077-9-1 Publ. Roberts Co. Greenwood Village CO USA 2007 -1*
- [16] Duri A, Sessoms D A, Trappe V and Cipelletti L 2009 Resolving long-range spatial correlations in jammed colloidal systems using photon correlation imaging *Phys. Rev. Lett.* **102** 085702
- [17] Wong A P Y and Wiltzius P 1993 Dynamic light scattering with a CCD camera *Rev. Sci. Instrum.* **64** 2547
- [18] Cipelletti L and Weitz D A 1999 Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator *Rev. Sci. Instrum.* **70** 3214–21
- [19] Kirsch S, Frenz V, Schärfl W, Bartsch E and Sillescu H 1996 Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes *J. Chem. Phys.* **104** 1758
- [20] Berne B J and Pecora R 2000 *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (Courier Dover Publications)

- [21] Ennos A E 1975 Speckle interferometry *Laser speckle and related phenomena* (Springer) pp 203–53
- [22] Goodman J W 1975 Statistical properties of laser speckle patterns *Laser Speckle and Related Phenomena* Topics in Applied Physics (Springer Berlin Heidelberg) pp 9–75
- [23] Viasnoff V, Lequeux F and Pine D J 2002 Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: a tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics *Rev. Sci. Instrum.* **73** 2336–44
- [24] Cipelletti L, Bissig H, Trappe V, Ballesta P and Mazoyer S 2003 Time-resolved correlation: a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics *J. Phys. Condens. Matter* **15** S257
- [25] Cipelletti L, Brambilla G, Maccarrone S and Caroff S 2013 Simultaneous measurement of the microscopic dynamics and the mesoscopic displacement field in soft systems by speckle imaging *Opt. Express* **21** 22353
- [26] Willert C E and Gharib M 1991 Digital particle image velocimetry *Exp. Fluids* **10** 181–93
- [27] Tokumaru P T and Dimotakis P E 1995 Image correlation velocimetry *Exp. Fluids* **19** 1–15
- [28] Thielicke W and Stamhuis E . 2015 PIVlab – Towards User-friendly, Affordable and Accurate Digital Particle Image Velocimetry in MATLAB *J. Open Res. Softw.* **2**(1)
- [29] Duri A, Bissig H, Trappe V and Cipelletti L 2005 Time-resolved-correlation measurements of temporally heterogeneous dynamics *Phys. Rev. E* **72** 051401
- [30] W.Macosko C 1994 *Rheology: Principles, Measurements, and Applications* (Wiley-VCH)

Chapitre 5

5 Dynamiques microscopiques des micelles vermiformes sous cisaillement

Sommaire

5	Dynamiques microscopiques des micelles vermiformes sous cisaillement.....	169
5.1	Introduction	170
5.2	Présentation générale des systèmes de micelles géantes.....	170
5.2.1	Physico chimie des micelles géantes	170
5.2.2	Flexibilité des micelles géantes	171
5.2.2.1	Longueur de persistance des micelles géantes.....	171
5.2.3	Diagramme de phase	172
5.2.4	Rhéologie linéaire des micelles géantes	174
5.2.4.1	Comportement de Maxwell	175
5.2.5	Rhéologie non linéaire.....	176
5.2.6	Bandes de cisaillement dans les écoulements de micelles vermiformes	177
5.2.6.1	Structure.....	177
5.2.6.2	Les outils optiques	177
5.2.6.2.1	Etude de la biréfringence	177
5.2.6.2.2	Turbidité et les mesures de diffusion de la lumière	178
5.2.6.3	Les techniques de rayonnement.....	178
5.2.6.3.1	La diffusion de la lumière	179
5.2.6.3.2	La diffusion des neutrons.....	180
5.2.6.3.3	Diffusion des rayons X	181
5.2.6.4	Champ de vitesse	181
5.3	Matériau utilisé.....	184
5.4	Etude du matériau dans le domaine linéaire.....	184
5.4.1	Rhéométrie.....	184
5.4.2	RhéoSpearle au repos.....	185
5.5	Etude du matériau dans le domaine non linéaire.....	188
5.5.1	Réponse macroscopique (rhéométrie)	188
5.5.2	Caractérisation des bandes de cisaillement	189
5.5.2.1	Réponse mésoscopique.....	191
5.5.2.2	Réponse microscopique	194
5.6	Conclusions	202

5.1 Introduction

Dans cette partie, on utilise notre méthode sur un système dont on sait que son comportement microscopique peut être complexe spatialement et temporellement lorsque il est cisailé: les micelles géantes ou micelles allongées et flexibles. Ces systèmes lyotropes ont la possibilité de former des objets sphériques ou cylindriques selon la concentration de chacun des constituants. L'agrégation ou plutôt auto-assemblage des molécules de tensio-actifs permet de satisfaire l'ambivalence ou caractère amphiphile des molécules ayant la particularité d'avoir une tête hydrophile et une queue, composée d'une succession de liaisons carbonées, à caractère hydrophobe.

Pour prouver le potentiel scientifique de notre méthode, j'ai choisi un système bien connu composé d'une solution concentrée de CPCl et de NaSal et de H₂O à 0.5M NaCl. Après une présentation générale des systèmes auto-associatifs et des moyens d'étude utilisés pour les caractériser en statique et en écoulement, je présente le comportement d'un échantillon en rhéologie linéaire que je compare à la rhéologie linéaire obtenue par imagerie du speckle. La rhéologie non linéaire est ensuite étudiée au moyen d'un rhéomètre rotatif en géométrie plan-plan et Couette. Par le biais des images de speckles enregistrées au cours du temps il est possible d'extraire le champ de vitesses afin d'observer les bandes de cisaillement caractéristiques de ce système. Enfin, la relaxation des bandes de cisaillement est suivie au cours du temps au moyen de la fonction de corrélation d'intensité des images de speckle résolue spatialement et temporellement.

5.2 Présentation générale des systèmes de micelles géantes

5.2.1 Physico chimie des micelles géantes

Les micelles géantes sont formées spontanément à température ambiante au moyen des agents tensioactifs cationiques, anioniques ou zwitterioniques. C'est le cas pour le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) [1] [2] et pour le bromure de cétylpyridinium (CPBr) tensioactifs cationiques comportant 16 carbones formant la chaîne aliphatique. Comme reporté dans les travaux de [3] [4], à cause des liaisons électrostatiques, la transformation des agrégats d'une forme sphérique à cylindrique augmente lorsque la concentration en tensioactif est relativement importante. Cette croissance est souvent favorisée par des co-tensioactifs ou autres additifs de faible masse moléculaire : courtes chaînes d'alcool [5] [6] [7] [8] [9] [10], contre-ions [11] [12] [13] [14] [15] [16], tensioactifs et sels simples [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25], etc.

La Figure 5-1 montre l'évolution de la structure dans une solution micellaire en fonction de la concentration en tensioactif.

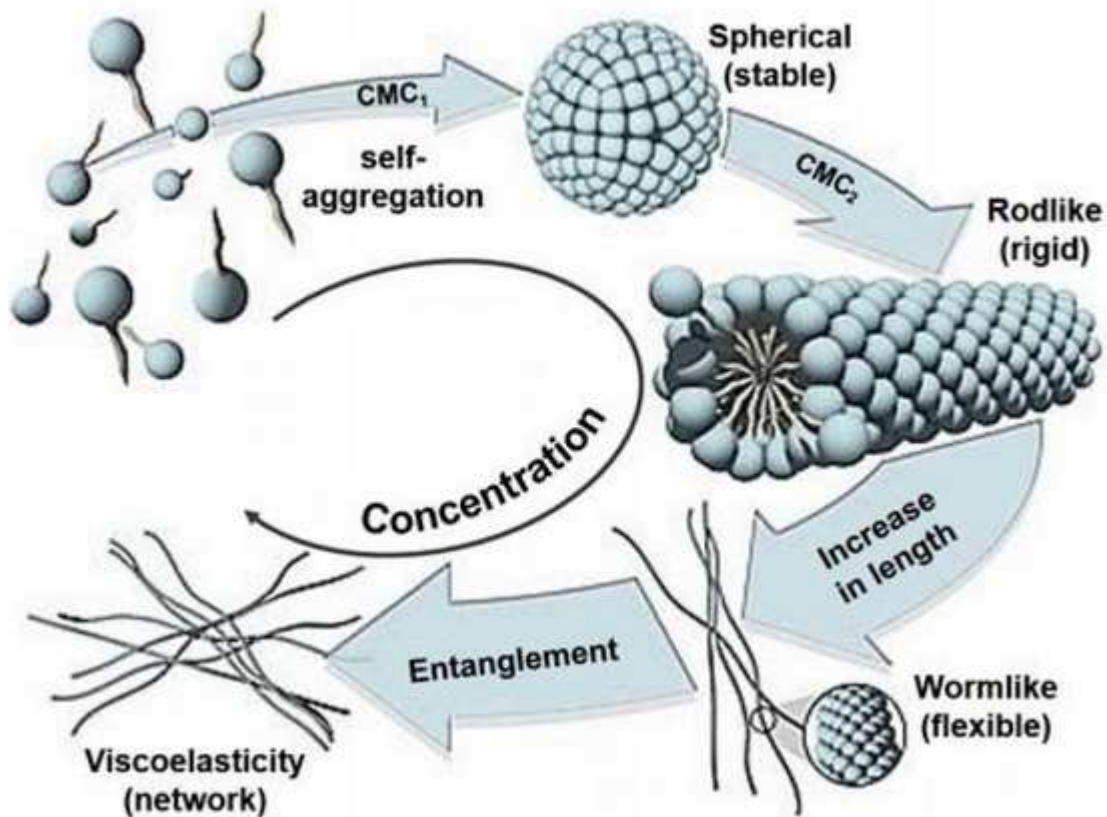


Figure 5-1. Schéma illustrant l'évolution de la structure d'une solution micellaire en fonction de la concentration en tensioactif [www1.ethz.ch/ilw/vt/research/projects/vivianel].

5.2.2 Flexibilité des micelles géantes

5.2.2.1 Longueur de persistance des micelles géantes

Le caractère persistant des chaînes micellaires est une caractéristique commune avec les solutions de polymères. Au-delà de cette longueur la micelle montre une flexibilité déterminant l'encombrement des conformations d'équilibre en solution. La Figure 5-2 représente un segment de micelle cylindrique uniformément courbée. Le vecteur $u(s)$ est tangent à l'axe micellaire et s désigne la longueur curviligne. L'énergie libre de flexion par unité de s est proportionnelle au produit κC^2 , où κ est le module de flexion de la chaîne et C sa courbure. Pour les agents tensio-actifs, Ben-Shaul et al [26] ont montré que cette énergie libre est d'origine moléculaire. Les contributions provenant des répulsions entre les têtes, l'énergie interfaciale eau-hydrocarbure et les conformations des chaînes aliphatiques dans le cœur doivent être prises en compte dans le calcul de κ .

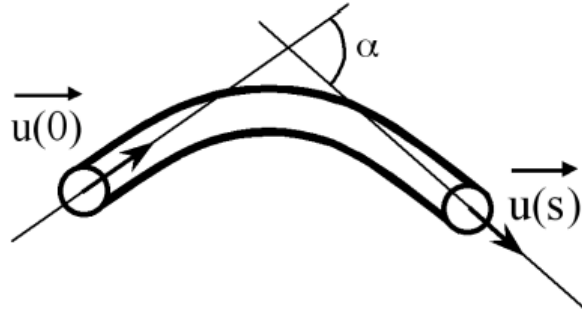


Figure 5-2. Représentation schématique d'un segment d'une micelle géante. La fonction de corrélation angulaire des vecteurs $u(s)$ tangent à l'axe micellaire est utilisée pour définir la longueur de persistance b de l'agrégat de polymère (eq 5-1). Pour les micelles géantes, b est de l'ordre de 400 Å pour un diamètre de l'ordre de 50 Å.

D'un point de vue géométrique, la longueur de persistance, notée b mesure la longueur de décroissance de la corrélation angulaire le long de l'axe micellaire et peut être définie par l'égalité :

$$\langle u(o).u(s) \rangle = e^{-s/b} \quad 5-1$$

Où $\langle \rangle$ indique la moyenne de la distribution d'orientation des segments micellaires. D'un point de vue thermodynamique, b est associé au module de flexion par la relation $b = \kappa / k_b T$. b est la longueur sur laquelle les fluctuations thermiques sont en mesure d'annuler la cohérence d'orientation de la chaîne. La première détermination expérimentale de la longueur de persistance dans les solutions micellaires a été réalisée en 1980 par Porte et ses collaborateurs [27] [28], combinant la diffusion dynamique de la lumière. b a été estimé de l'ordre de 200 Å [29] [30] [31]. Il a été reconnu depuis que des micelles cylindriques allongées de tensioactifs doivent être décrites comme des chaînes semi-flexibles.

5.2.3 Diagramme de phase

A une concentration élevée en tensioactif, la longueur moyenne du contour des micelles géantes peut être de l'ordre de quelques microns c'est à dire beaucoup plus grande que la longueur de persistance b , soit $L \gg b \gg R_c$. Semenov et Kokhlov ont montré que pour les chaînes semi-flexibles et lors de l'augmentation de la fraction volumique, l'existence d'une transition de phase du premier ordre [32] [33] : isotrope nématique. Basé sur l'approche développée pour les chaînes rigides [34], et en supposant que les seules interactions entre les chaînes sont stériques, les valeurs des limites de phase entre les états désordonnés et ordonnés

, ainsi que le paramètre d'ordre de la phase nématique ont été prédites avec succès. Pour $c < c_{I-N}$, les solutions sont isotropes. Pour $c > c_N$ les solutions sont nématiques et pour $c_{I-N} < c < c_N$ les solutions sont biphasiques : isotrope et nématique. Pour des chaînes semi-flexibles, Semenov et Khokhlov ont trouvé:

$$c_{I-N} = 10.48 \frac{R_c}{b}, \quad c_N = 11.39 \frac{R_c}{b} \quad \text{et} \quad W = \frac{c_N}{c_{I-N}} - 1 = 0.09 \quad 5-2$$

Le résultat remarquable dans les équations [5-2] montre que les limites de phases ne dépendent que du rapport entre le rayon et la longueur de persistance. Pour les tiges indépendantes, le même type d'équations a été obtenu, la longueur de persistance étant remplacée par la longueur moyenne des tiges. Les pré-facteurs sont également différents de ceux donnés dans les équations [5-2] [32] [33] [34].

Sur un plan expérimental, les phases nématiques des micelles géantes ont été trouvées systématiquement à des concentrations élevées d'agents tensioactifs, entre 20 et 50% en poids [5] [35] [7] [8] [36] [16] [37] [38]. Des exemples de diagrammes de phase récemment rapportés dans la littérature sont représentés sur la Figure 5-3.(a),(b),(c). Trois systèmes ternaires sont présentés, le chlorure-hexanol-eau cétypyridinium (à 0,2 M de NaCl) [36] [39] [40]. Cétypyridinium chlorure de sodium salicylate-eau (à 0,5 M de NaCl) [41] et le dodécyl sulfate de sodium-décanol dans l'eau [42] [8] [38]. Dans la Figure 5-3.(d), le système binaire de cetyltriméthylammonium bromure eau est montré. Les phases sont affichées dans un diagramme température-concentration [2] [43] [44]. On note pour le CPCl/NaSal que la présence de deux "îles" nématiques, l'une à une concentration en salicylate d'environ 5% en poids et l'autre à une concentration d'environ 20% en poids. Les quatre systèmes montrent qu'à rapport constant co-tensioactif/tensioactif, il y a la même séquence de phases thermodynamiquement stables: isotrope, nématique et hexagonal. Pour les quatre systèmes, les limites de phases c_{I-N} et c_N varient entre 20 et 45% en poids. Comparé avec les valeurs théoriques prédites pour les chaînes semi-flexibles avec un rayon de 20 Å et une longueur de persistance de 400 Å l'équation [5-2] donne des valeurs pour le c_{I-N} et c_N d'environ 50% en poids. Les écarts observés pour le SDS-Dec et le CTAB sont plus grands et pourraient être dus à des interactions électrostatiques supplémentaires qui sont en fait écrantées sur les autres systèmes par l'ajout de NaSal.

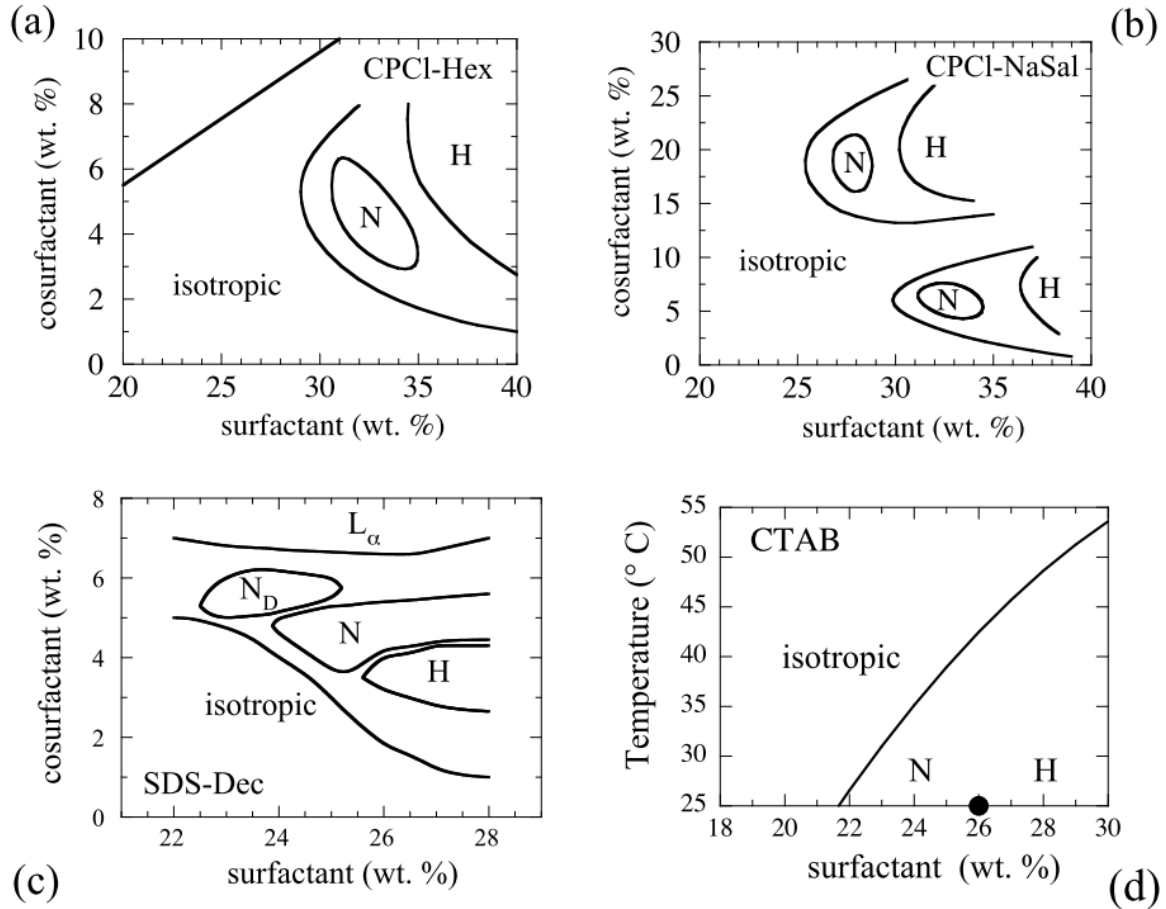


Figure 5-3. Diagramme de phase de quatre système de micelles géantes. a) le chlorure de cétypyridinium, hexanol et l'eau (0,2 M de NaCl)[40]. b) Le chlorure de cétypyridinium, salicylate de sodium et eau (0,5 M de NaCl) [41]. c) dodécylsulfate de sodium, décanol et eau [42] [8] [38], d) bromure de cétyltriméthylammonium et eau [2] [45]. Pour les diagrammes (a), (b) et (c), la concentration de l'agent co-tensioactif est en ordonnée. Pour le diagramme (d), c'est la température. La limite entre les phases nématiques et hexagonales en CTAB-H₂O n'est pas connue. Selon Fontell et al., la transition se produit à $c = 26\%$ en poids à température ambiante ($T = 25^\circ \text{C}$) [2]. A ratio fixe de co-surfactant/tensioactifs ou à température fixe, des séquences similaires de phases sont observées avec des concentrations croissantes: isotrope (enchevêtré), nématique (N) et hexagonale (H). ND désigne une nématique discotique et L_α une phase lamellaire.

5.2.4 Rhéologie linéaire des micelles géantes

Depuis les années 1950, plusieurs auteurs ont noté que les solutions de tensioactif peuvent être fortement viscoélastiques. Gravsholt et coworkers [46] [47] ont suggéré que la viscoélasticité des solutions de micelles géantes a le même origine physique que les solutions de polymère et les produits fondus (melts en Anglais), à savoir l'enchevêtrement et la reptation [48]. L'image proposée dans la fin des années 1970 était alors celle d'un réseau de micelles en forme de tiges enchevêtrées.

5.2.4.1 Comportement de Maxwell

Une étape importante dans la description de la dynamique micellaire a été faite par les premières mesures quantitatives de la réponse mécanique linéaire de ces solutions. Les premiers travaux en ce sens étaient ceux de Rehage, Hoffmann [11] [49], Shikata [50] [51] [52] [53], et Candau et al [54] [55] [56]. Rehage et Hoffmann ont utilisé la rhéologie pour démontrer que le résultat de la croissance micellaire est une augmentation de la viscosité du fluide. Göbel et Hilltrop [16] ont reconnu l'existence d'une corrélation entre une viscosité élevée du régime semi-dilué, indiquant la formation de micelles très longues et la présence d'une phase nématique.

Le résultat le plus fascinant que Rehage, Hoffmann, Shikata, Candau et leurs collaborateurs ont découvert de façon quantitative est que la viscoélasticité de ces solutions de tensioactifs est caractérisée par une réponse mono-exponentielle du module élastique instantané. D'après Cates et al [57], le module élastique instantané $G(t)$ s'écrit sous la forme suivante :

$$G(t) = G_0 e^{-t/\tau_r} \quad 5-3$$

avec G_0 le module élastique extrapolé à $t \rightarrow 0$ (équivalent au module élastique lorsque la fréquence tend vers ∞ G_∞) et τ_r le temps de relaxation. L'équation [5-3] décrit le comportement d'un fluide de Maxwell pour lequel la viscosité « statique » η_0 est le produit de $G_0 \tau_r$. Dans l'espace des fréquences (espace de Fourier), le module élastique $G'(\omega)$ et le module visqueux $G''(\omega)$ s'écrivent en fonction de G_0 de la façon suivante :

$$G'(\omega) = G_0 \frac{\omega^2 \tau_r^2}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \quad \& \quad G''(\omega) = G_0 \frac{\omega \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2} \quad 5-4$$

Sur un plan théorique, le défi était de rendre compte du temps de relaxation unique de la réponse mécanique. Cela a été fait par Cates et al dans les années 1980 avec le modèle cinétique reptation-scission/recombinaison [54] [58] [59] [60] [61] [62]. Le modèle cinétique reptation-scission/recombinaison est basé sur l'hypothèse que dans le régime viscoélastique linéaire, les micelles géantes forment un réseau enchevêtré analogue à celui des polymères. L'analogie structurelle entre micelles et polymères a été démontrée par des moyens de diffusion de la lumière statique et dynamique au cours de la même période [17] [18] [63] [20] [64] [65]. Cates a suggéré que la rupture et la recombinaison des chaînes couplées à la reptation [48], accéléreraient la relaxation globale de contrainte [58] [59]. En raison de cette dynamique de scission et recombinaison, les micelles géantes portent aussi le nom de polymères vivants. Un autre mécanisme de relaxation a aussi été exploré, c'est le processus de liaison entre bouts de micelles et dans le modèle de Cates [62]. Si la cinétique coupure recombinaison est plus rapide que le temps de reptation, le temps de relaxation s'écrit :

$$\tau_r \approx \sqrt{\tau_{break} \tau_{rept}}$$

5-5

avec : τ_{break} et τ_{rept} les temps caractéristiques de la scission/recombinaison et de reptation, respectivement. Dans les systèmes de micelles géantes, les temps de rupture typiques sont de l'ordre de la milliseconde [18]. Il a été montré que l'équation [5-5] est en accord qualitatif avec les données expérimentales [66]. Cependant, il a été difficile de déterminer τ_{break} et τ_{rept}

5.2.5 Rhéologie non linéaire

La rhéologie non linéaire de ces systèmes est caractérisée par un plateau ou un pseudo plateau de contrainte à partir d'une valeur critique du taux de cisaillement. L'existence d'une tel comportement a été rapportée pour la première fois pour le CPCIO₃ [37] et le CPCl-Hex [40] [67]. Le même comportement a été trouvé pour d'autres systèmes tensioactifs comme le CPCl-NaSal [44] [66], le CTAB [43] [45] [68], le CTAB-KBr [69] et le CTAT [70]. Pour certains systèmes le plateau de contrainte perd son horizontalité et suit plutôt une loi de puissance $\sigma = \dot{\gamma}^\alpha$ avec $\alpha = 0.1 \text{ à } 0.3$ [71]. La Figure 5-4 tiré du travail de Berret et al [71], montre que la pente du plateau de contrainte est dépendante de la concentration : plus la concentration est élevée, plus la pente est faible.

Il semble encore à l'heure actuelle que les systèmes de micelles allongées et flexibles ne sont pas complètement compris malgré les nombreux travaux dont ils font l'objet comme le montre l'article de Fardin et Lerouge [72]

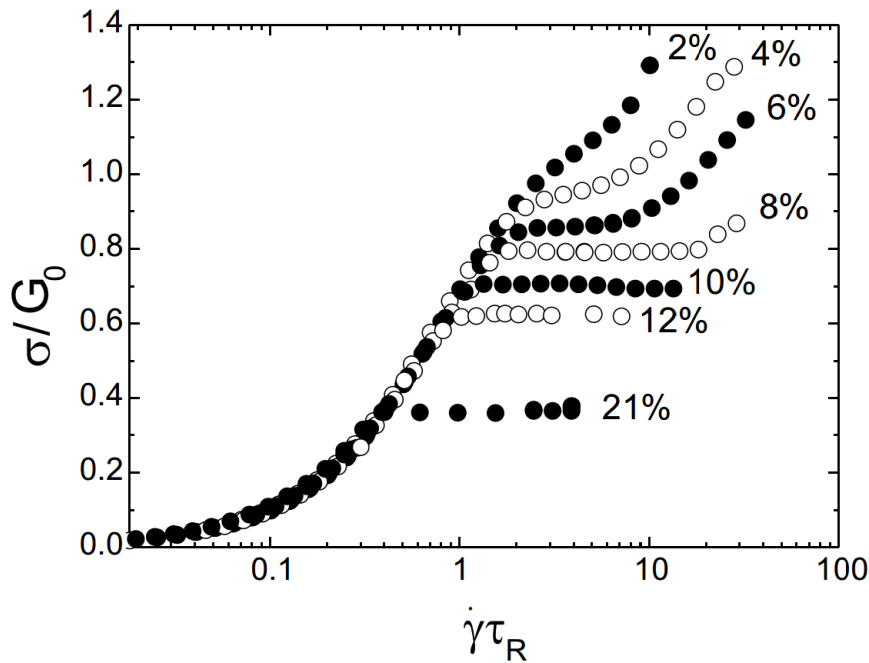


Figure 5-4. Rhéo-gramme d'écoulement obtenu pour le système CPCL / NaSal à différentes concentrations.[71].

5.2.6 Bandes de cisaillement dans les écoulements de micelles vermiformes

La mesure rhéométrique permet d'avoir une réponse globale ou moyennée sur l'entrefer. Elle ne permet pas de comprendre l'origine du plateau de contrainte. Rapidement, des techniques physiques couplées permettant d'obtenir des informations locales ont été utilisées permettant de mettre en évidence l'apparition de bandes de cisaillement dans l'entrefer. Ces techniques sont divisées en deux familles : la première concerne les techniques d'investigation de la microstructure et la deuxième la caractérisation des champs locaux de déformation ou de vitesse.

5.2.6.1 Structure

5.2.6.2 Les outils optiques

Plusieurs techniques optiques permettent d'investiguer la structure du matériau lorsqu'il forme des bandes de cisaillement : la biréfringence et les mesures de turbidité.

5.2.6.2.1 Etude de la biréfringence

Decruppe et al [45] [43] [73] [74] [75] sont les premiers à mettre en évidence l'existence d'écoulement hétérogène, bandes de cisaillement, qui explique le plateau de contrainte des systèmes de micelles géantes en utilisant une géométrie de Couette par une observation de biréfringence. La Figure 5-5 [76] montre que l'apparition du plateau de contrainte est accompagnée par la formation d'une bande fortement biréfringente. Cette bande qui se trouve au voisinage du rotor se propage dans l'entrefer en augmentant le taux de cisaillement appliqué jusqu'à ce que l'entrefer devienne biréfringent en totalité pour un taux de cisaillement correspondant à la zone de reprise de la contrainte.

L'intensité de la biréfringence et l'angle d'extinction de la bande orientée ont été mesurés en fonction de la valeur du taux de cisaillement imposé. En supposant que la bande biréfringente correspond à la viscosité la moins importante du matériau, l'équation $\dot{\gamma} = (1 - \alpha)\dot{\gamma}_1 + \alpha\dot{\gamma}_2$ [77] a pu être testée sur plusieurs systèmes [78].

Cependant les mesures de biréfringence résolues en temps ont également révélé un certain nombre d'événements inattendus, telles que l'existence de sous-bandes, l'absence de lien entre la relaxation de la contrainte et la croissance de la bande biréfringente, et la présence de trois bandes de propriétés optiques différentes en géométrie de Couette [79] [80] [81] [82]. Une structure avec trois bandes et la présence de fluctuations temporelles ont été montrés par Lee

et Col [83]. Ces caractéristiques ont remis en question l'image simple de deux bandes de cisaillement séparées par une interface nette.

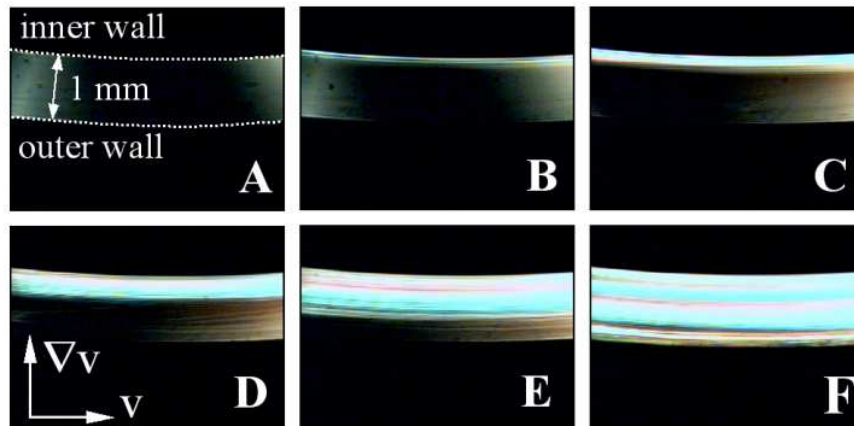


Figure 5-5. Image de biréfringence d'une solution concentrée de CPCL(28% w/w)/Hex(3.9% w/w). (A) : régime Newtonien, (B) à (E) : augmentation du gradient de vitesse dans la région de plateau de contrainte. (F) gradient élevé dans la région de reprise de l'augmentation de la contrainte [76].

5.2.6.2.2 Turbidité et les mesures de diffusion de la lumière

Les mesures de turbidité et de l'imagerie directe de la diffusion de la lumière ont été principalement utilisées pour étudier la transition rhéo-épaississante pour des solutions diluées de micelles géantes [84] [85]. Bien que ces techniques soient plus qualitatives, elles permettent de suivre l'accumulation de la structure induite par cisaillement [86] [87] [88] [89] [90]. De façon surprenante, des résultats de turbidité et de diffusion de la lumière couplés à des mesures de rhéométrie et biréfringence indiquent un écoulement rhéo-épaississant qui peut être inhomogène, non seulement dans la direction de la turbulence, mais également dans la direction du gradient de vitesse [91] [92].

Enfin, des expériences récentes d'imagerie de la diffusion de la lumière en géométrie de Couette ont montré la possibilité d'une interface ondulée entre les bandes de cisaillement dans un système de micelles géantes avec un gradient de bandes [93].

5.2.6.3 Les techniques de rayonnement

Les techniques de diffusion sous cisaillement fournissent un outil très utile pour obtenir davantage de données quantitatives sur la structure des phases induites par le cisaillement. En fonction de l'échelle de longueur caractéristique de la microstructure et de la sensibilité au rayonnement, on peut utiliser, soit la diffusion de la lumière à petits angles

(SALS), la diffusion des neutrons à petits angles (SANS), ou bien la diffusion des rayons x à petits angles (SAXS). Le principal inconvénient de toutes ces techniques est qu'elles ne fournissent généralement pas d'information locale, mais plutôt un motif de diffraction intégré sur l'ensemble du volume échantillonné par le faisceau incident.

5.2.6.3.1 La diffusion de la lumière

La SALS a été utilisé pour sonder une grande variété de systèmes auto-assemblés sur des échelles de longueur typique allant de 0,1 au 100 μm . Des modèles fortement anisotropes du profil de SALS ont été montré pour des systèmes de micelles géantes et interprétées en termes de transition isotrope-nématique [94] [95]. La Figure 5-6 [95] montre l'évolution temporelle du profil de diffusion SALS pour une solution de micelles géantes de CTAB/NaSal. Pour un cisaillement nul ($t=0$ s), il n'y a pas de diffusion, ce qui indique que l'échelle de longueur d'hétérogénéités dans la solution est beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière. Peu de temps après l'application du cisaillement $\dot{\gamma} = 4\text{s}^{-1}$ (Figure 5-6c), le profil de diffusion V_v affiche deux pics d'intensité, symétriques suivant la direction de vorticité. L'apparition des profils H_v (Figure 5-6d et Figure 5-6f) implique que les phases sont nématiques. Ces résultats ont été interprétés comme un alignement des micelles.

La SALS peut être également pratique pour étudier la fluctuation de la concentration due au cisaillement pour des solutions de micelles géantes. Ces fluctuations de concentration ont la forme d'un papillon ou une strie lumineuse dans le profil de SALS [92] [96] [97] [98].

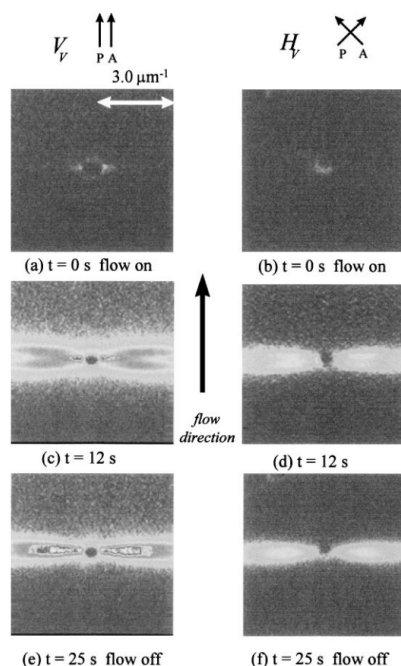


Figure 5-6. Dépendance temporelle du profil de diffusion de la SALS (V_v et H_v) pour une solution de micelles géantes de CTAB/NaSal, ratio de sel 1:8, $\dot{\gamma} = 4\text{s}^{-1}$, $T=23^\circ\text{C}$ [95].

5.2.6.3.2 La diffusion des neutrons

Pour des solutions de micelles géantes, la diffusion de neutron (SANS) a prouvé une très bonne efficacité pour mettre en évidence: la transition isotrope-nématique dans des systèmes concentrés sous l'effet du cisaillement [40] [45] [37], l'alignement sous cisaillement des systèmes dilués [99], la séparation de phases sous cisaillement [99], et la transition vésicule-micelles géantes sous cisaillement [100]. Les profils de SANS des systèmes suffisamment concentrés montrent des corrélations de position [67]. L'application d'un cisaillement transforme l'anneau isotrope (Figure 5-7a) en une figure symétrique en forme de croissants (Figure 5-7c, d, e, f) permettant d'évaluer l'alignement des micelles dans la direction d'écoulement. Au moyen d'un paramètre d'ordre, l'analyse des spectres de diffusion permet aussi d'évaluer la proportion de chaque phase ainsi que leurs concentrations [67] [101]. En particulier, les résultats de Berret et al [67] montrent un couplage entre l'écoulement et la concentration et donc certainement la présence d'une possible variation des viscosités η_1 , η_2 , avec le cisaillement global.

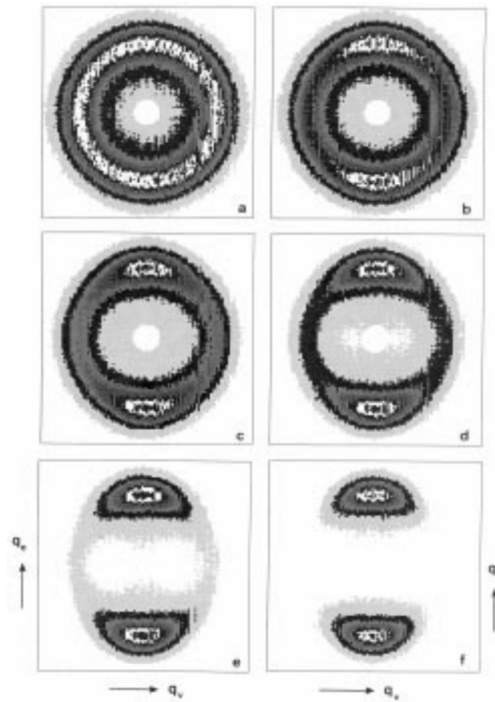


Figure 5-7. Profil de diffusion SANS obtenu pour une solution de micelles géantes de CPCL/Hex préparée avec de l'eau deutérée (D_2O , $\phi=31.07\%$). $\dot{\gamma}=0s^{-1}$ (a), $\dot{\gamma}=13s^{-1}$ (b), $\dot{\gamma}=32s^{-1}$ (c), $\dot{\gamma}=64s^{-1}$ (d), $\dot{\gamma}=128s^{-1}$ (e), $\dot{\gamma}=213s^{-1}$ (f). Plan de la mesure (v : vitesse, w : vorticité) [67].

5.2.6.3.3 Diffusion des rayons X

Grace à la petite largeur du faisceau (0.2 mm), la diffusion des rayons X permet d'effectuer des mesures avec une résolution spatiale dans l'entrefer du Couette. Eiser et al [102] montrent clairement, la coexistence spatiale de différentes orientations sous cisaillement en corrélation avec un plateau de contrainte pour une phase cubique d'un système auto-organisé. La diffusion des rayons-X résolue spatialement a également été récemment utilisée pour mesurer l'espacement inter-membranaire dans un système lamellaire cisailé et en déduire le profil de vitesse dans un écoulement de poiseuille [103].

5.2.6.4 Champ de vitesse

La caractérisation structurale sous cisaillement confirme la présence d'une transition induite par cisaillement, associée à la présence du plateau de contrainte. Les mesures locales ont également mis en évidence la coexistence spatiale de différentes organisations de la microstructure. Cependant les mesures de vitesse locales sont encore nécessaires pour vérifier si le profil de vitesse dans l'entrefer est constitué de bandes de différentes viscosités.

Salmon et al [104] ont mesuré le profil de vitesse pour une solution de micelles géantes utilisant une expérience de DLS en mode hétérodyne (Figure 5-8). Les cisaillements de 1 et 28 s^{-1} sont en dehors du plateau, respectivement sur la première et la seconde branche, et leur profil de vitesse associé est homogène. Les profils de vitesse sur le plateau apparaissent avec deux pentes distinctes. Sur le profil à 5 s^{-1} , la partie fortement cisailée est petite ($\sim 0,1$ mm). Elle augmente avec le cisaillement pour remplir l'entrefer et revenir à un écoulement homogène.

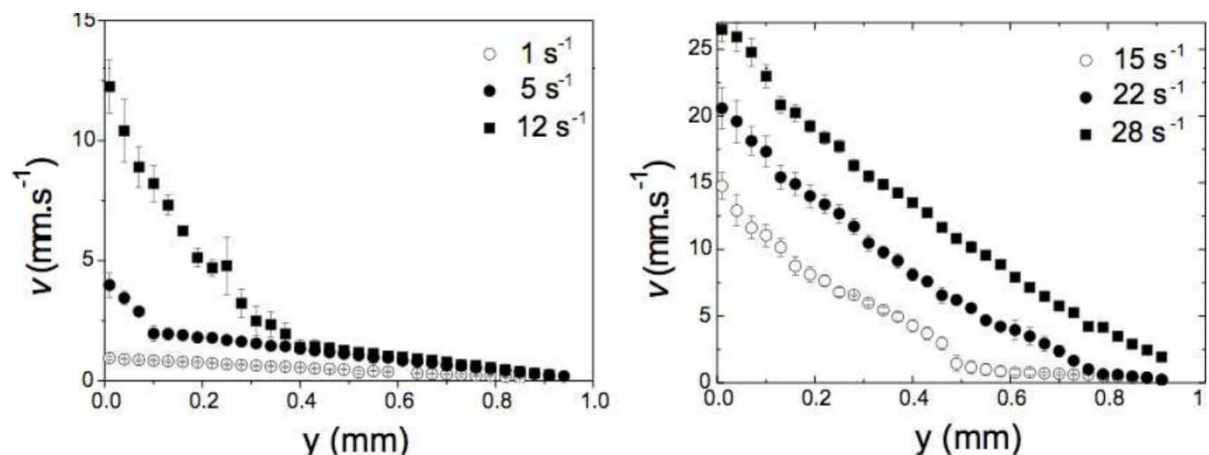


Figure 5-8. Profils de vitesses tangentielles moyens obtenus par DLS hétérodyne pour une solution de micelles géantes de CPCL/NaSal dans de l'eau salée à 0.5 M. $T=21.5^{\circ}C$. Le plateau de contrainte pour $\dot{\gamma} = 2.5 s^{-1}$ à $\dot{\gamma} = 26 s^{-1}$ [104].

Bécu et al [105] ont mesuré la fluctuation temporelle du gradient de cisaillement local en géométrie de Couette pour une solution concentrée de CTAB /D₂O, $\phi_{CTAB}=20\%$, utilisant la technique de vélocimétrie ultrasonore. Dans la Figure 5-9 [105], un cisaillement constant de 50 s^{-1} est appliqué. De 0 à 200 s, la position de l'interface entre bandes fortement et faiblement cisailée varie fortement de 0,3 à 0,5 mm. Une zone faiblement cisailée de plusieurs centaines de microns de large apparaît de manière intermittente au niveau du cylindre intérieur. Durant cette période, trois bandes de cisaillement coexistent et les profils de vitesse sont instables, dépassant la vitesse de rotation du cylindre mobile dans la zone proche de celui-ci.

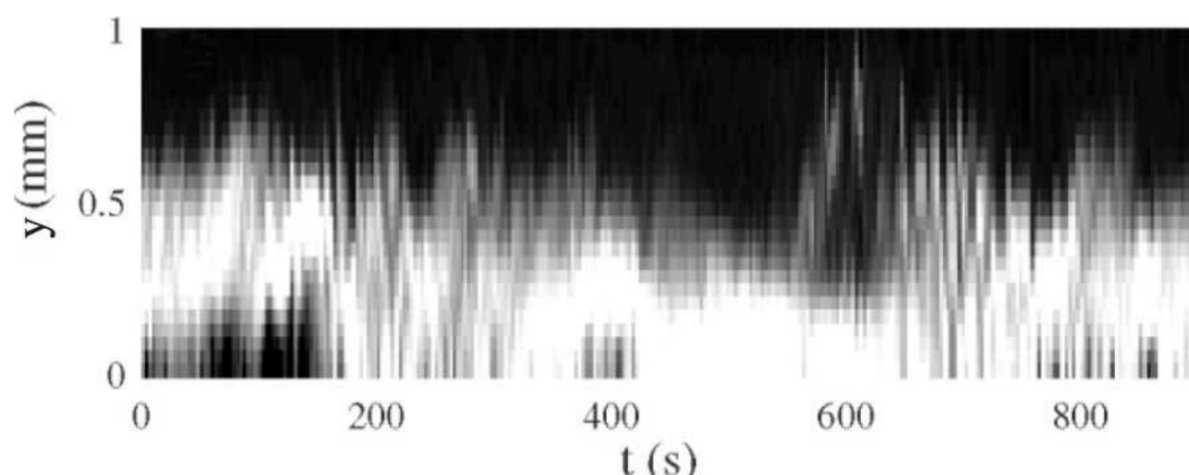


Figure 5-9. Représentation du cisaillement local $\dot{\gamma} = (y, t)$ en niveaux de gris, déterminé par des mesures de vélocimétrie ultra-sonore. Le noir correspond à $\dot{\gamma} = 0\text{ s}^{-1}$ et le blanc à $\dot{\gamma} > 120\text{ s}^{-1}$. Position $y=0$ correspond au cylindre tournant et $y=1$ au cylindre statique. Matériau utilisé, CTAB/D₂O $\phi_{CTAB}=20\%$ à $T=41^\circ\text{C}$ subit un cisaillement fixe de 50 s^{-1} [105].

Le

Tableau 5-1 tiré du travail de Manneville [106] est un comparatif des différentes techniques de vélocimétrie. Il regroupe les caractéristiques et la résolution obtenue par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), PTV (Vélocimétrie par suivi de Particules), DLS (diffusion dynamique de la lumière) et USV (Vélocimétrie Ultrasonore) respectivement. Il énumère également les principaux avantages et inconvénients de chaque technique, de sorte que l'expérimentateur intéressé à des mesures de vitesse peut de la façon la plus appropriée évaluer un système complexe sous cisaillement en fonction de ses propriétés physiques et des résolutions souhaitées.

	RMN	PTV	DLS	USV
Résolution	50–100 μm	1–10 μm	50–100 μm	40 μm

*5. DYNAMIQUES MICROSCOPIQUES DES MICELLES VERMIFORMES SOUS
CISAILLEMENT*

spatiale				
Résolution temporelle	1 s par profil	2.5 ms–0.1 s par profil	10 ms–1 s par point 10–100 s par profil	20 ms–2 s par profil
Exigences du système	Non	Système transparent Traceurs (particules)	Diffusion simple	Diffusion simple des ultrasons
Avantages	*Possibilité de travailler avec des échantillons turbides *Possibilité d’obtenir des informations structurelles *Pouvoir produire des images 2D	*Excellente résolution spatiale et temporelle *donner le vecteur vitesse en 2D	*Possibilité de donner des informations structurelles par SALS	*Possibilité de travailler avec des échantillons turbides *facile à coupler avec un rhéomètre
Inconvénients	* Atteindre des résolutions spatiales et temporelles élevées est difficile *Pas de possibilité d’avoir les mesures rhéométriques simultanément *Technique couteuse	*Exige un système transparent *Nécessite l'ensemencement	*Nécessite l'ensemencement si optiquement transparent *Mesures ponctuelles	*Exige ensemencement si acoustiquement transparent

Tableau 5-1. Comparaison entre les différentes techniques de détermination de vélocimétrie pour l'investigation de l'écoulement des bandes de cisaillement [106].

L'analyse bibliographique du comportement des solutions de micelles géantes montre principalement la formation de bandes de cisaillement dans la région du plateau de contrainte. Les différentes techniques utilisées jusqu'à présent permettent d'évaluer la largeur des bandes, l'orientation des micelles dans l'entrefer et la loi de comportement local. La dynamique microscopique sous cisaillement de ces systèmes et la relaxation spatio-temporelle reste parmi les questions importantes pour mieux comprendre leurs comportements. Ces deux dernières questions n'ont été jamais abordées expérimentalement à ma connaissance. On tente dans ce chapitre d'y répondre avec notre nouvelle technique.

5.3 Matériau utilisé

La solution tensioactive étudiée ici est un mélange de chlorure de CétylePyridinium ($CP^+ Cl^-$) et de salicylate de sodium ($Na^+ Sal^-$) dilué dans de l'eau à 0.5 M de NaCl. La concentration massique du CPCI est de 25% (w/w), celle du NaSal de 6% (w/w). On ajoute à cette solution des particules sphériques mono-disperses de polystyrène d'une taille de 180 nm à une concentration de 1×10^{-4} (v/v) afin d'être en diffusion simple. Les particules nanométriques sont rajoutées pour avoir un signal de diffusion suffisant. La solution est conservée pendant 48h à 24°C dans la cellule de Couette transparente pour s'assurer que l'état d'équilibre de cette dernière.

5.4 Etude du matériau dans le domaine linéaire

5.4.1 Rhéométrie

La Figure 5-10 montre la viscosité linéaire pour une solution micellaire de CPCI+NaSal de concentration $C=25+6\%$ en poids. La déformation appliquée est de 0.1%, donc à l'intérieur du domaine linéaire. A faible fréquence, le module visqueux G'' est plus important que le module élastique G' , comportement qui s'inverse à partir d'une fréquence $f_c = 1/\tau_r \approx 2Hz$. La composante élastique domine la composante visqueuse. La pente des modules élastique et visqueux est respectivement de 2 et 1 comme définie dans le modèle de Maxwell.

L'encart de la Figure 5-10 qui représente le module visqueux en fonction du module élastique (graphe de Cole-Cole), confirme que ce matériau est bien décrit par un modèle de Maxwell à un temps de relaxation pour des échelles de temps $\tau < \tau_r$. Pour des échelles de temps $\tau \geq \tau_r$, une déviation est constatée pouvant s'expliquer par les prédictions de Khatory et al [107]. Ce

résultat est cohérent avec les mesures de la littérature [108]. La déviation du comportement de fluide de Maxwell intervient d'autant plus vite que le système est concentré.

L'étude à hautes fréquences de ce matériau peut nous fournir d'autres informations notamment la possibilité de l'existence d'un deuxième temps de relaxation où le matériau se comporte différemment de celui constaté à basses fréquences. On note que cela n'est pas possible en rhéométrie classique puisque les effets de l'inertie de la géométrie deviennent importants à partir d'environ 10 Hz. Pour pouvoir remédier à ces effets, on utilise la méthode multispeckles où on utilise des traceurs nanométriques dont l'inertie est négligeable à des fréquences <1MHz.

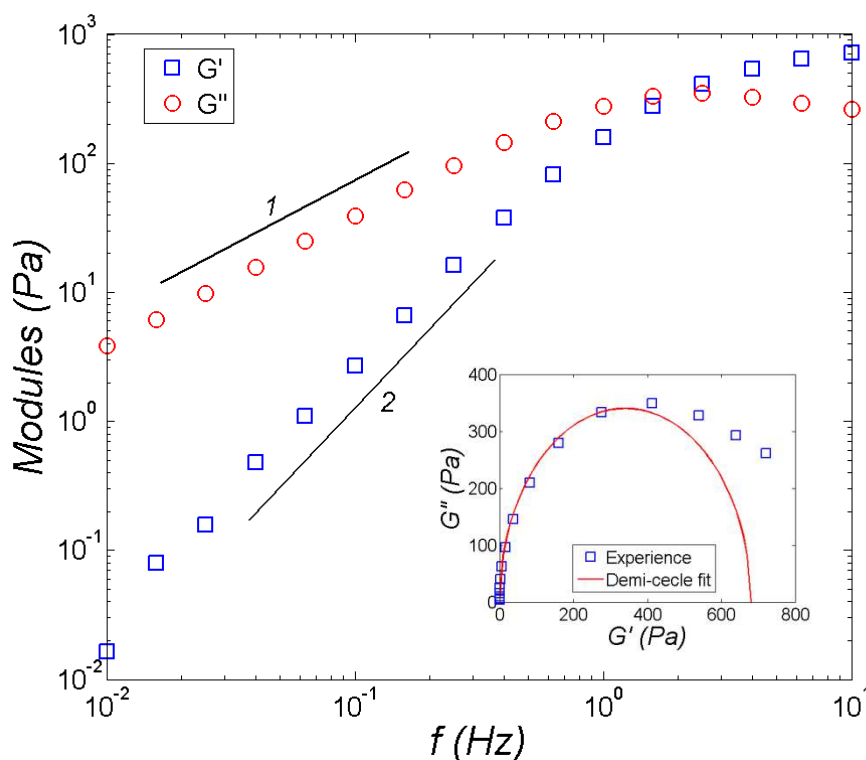


Figure 5-10. Modules élastique et visqueux en fonction de la fréquence appliquée pour une solution micellaire de CpCl+NaSal (25+6% en poids) à $T=25^{\circ}\text{C}$. La déformation appliquée 0.1% (domaine linéaire). Encart : Le module visqueux en fonction du module élastique. Ligne en rouge : $(G'-G_0/2)^2 - G''^2 = G_0^2/4$.

5.4.2 RhéoSpeckle au repos

La Figure 5-11 représente le déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ en fonction du retard τ pour une solution micellaire concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids). Ces mesures ont été effectuées au repos à une température de mesure de 25°C . Les données sont moyennées sur 10000 pixels pendant 200s. On remarque que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ présente deux

régions très distinctes. La première a une faible pente ($p=0.20$), qui représente le plateau élastique. Dans cette région les particules subissent une résistance au déplacement liée à la composante élastique du matériau. La deuxième pente est plus importante que la première ($p=1$) et correspond à un comportement simplement visqueux. L'encart de la Figure 5-11 montre la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction du retard τ pour le même matériau. $g_2(\tau)-1$ décroît doucement à très petit retard puis de manière exponentielle à partir de 0.1 s. La dynamique du matériau utilisée est sondée sur cinq décades, ce qui nous permet d'avoir une meilleure compréhension du comportement de ce matériau.

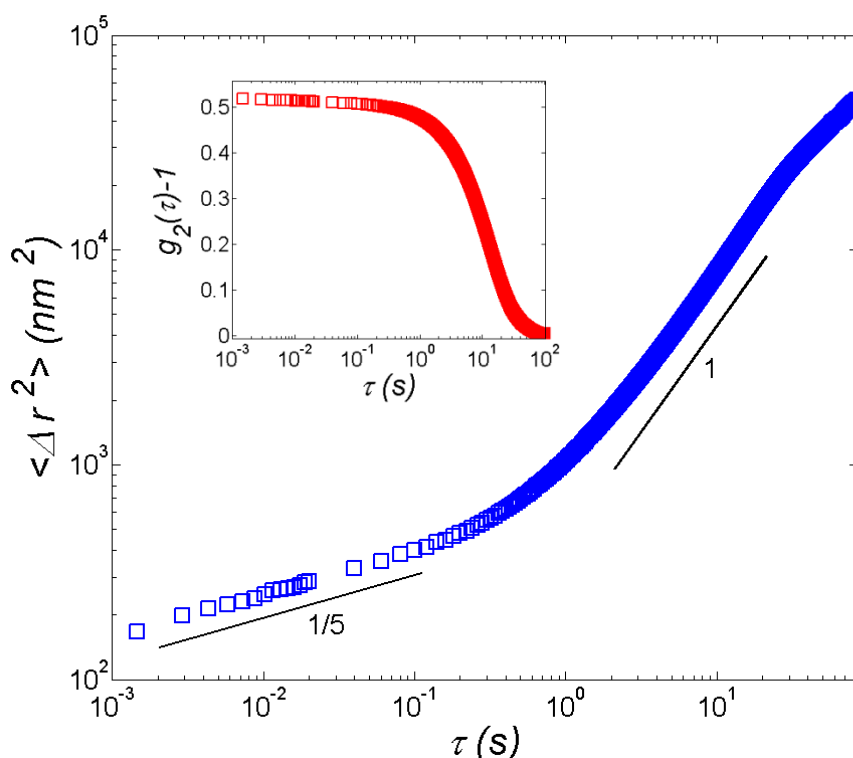


Figure 5-11. Déplacement carré moyen $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ en fonction du retard τ pour une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids). Les données sont moyennées sur 10000 pixels pendant 200 s. La dynamique interne est sondée sur 5 décades. La température de mesure est 25°C. Encart : la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ à partir de laquelle $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ est calculé, mesurée sur une série d'images de speckle.

Dans la Figure 5-12, on confronte les résultats de la viscoélasticité linéaire du CpCl+NaSal (25+6% en poids à 25°C) obtenus en rhéométrie classique avec ceux obtenus par les mesures de DLS par multispeckles. L'algorithme utilisé pour les mesures de Microrhéologie est celui développé par Mason et al (1997,2000) où le déplacement carré moyen est décrit comme une loi de puissance locale. On observe que la mesure des modules en DLS est en excellent accord avec les mesures rhéométriques, ceci est une indication que les particules s'attachent bien au réseau de micelles. Le bruit observé sur le module élastique à faibles fréquences est lié au fait

que le temps de l'expérience soit du même ordre que le temps de décroissance du $g_2(\tau)-1$, or il aurait fallu moyenné les données sur un temps plus long pour minimiser le bruit à faibles fréquences. Notre mesure présente un double intérêt. Le premier est que le temps expérimental est très court par rapport à une mesure rhéométriques (200 s : est le temps complet de la mesure avec notre expérience, ce temps est le temps de réaliser deux oscillations à 10^{-2} s avec le rhéomètre). Le deuxième vient du fait qu'on est capable de monter en fréquence au-delà de 10 Hz (on atteint les 700 Hz avec notre caméra, 350 Hz vérifie le critère de Nyquist) d'où notre capacité à déterminer les modules à fréquence élevée.

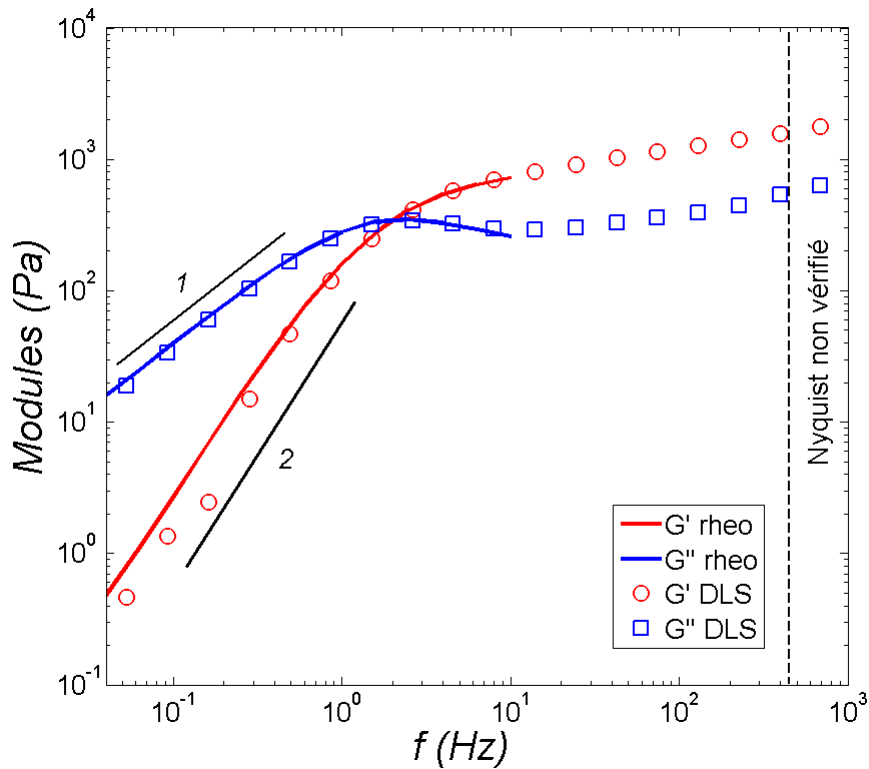


Figure 5-12. Viscoélasticité linéaire d'une solution concentrée de $CpCl+NaSal$ (25+6%) à 25°C. Comparaison entre les résultats obtenus par rhéométrie classique et ceux mesurés par DLS par multispeckles.

La Figure 5-13 représente le diagramme Cole-Cole obtenue en utilisant notre expérience de DLS par multispeckles pour la même solution micellaire. Il est clair pour $G' \leq G_0$ que le modèle de Maxwell représente très bien le comportement de ce matériau comme en rhéométrie classique. On remarque également une zone où le module visqueux chute jusqu'à une valeur de 300 Pa. Pour $G' \geq 750$ Pa, le module visqueux augmente proportionnellement au module élastique. Enfin $G' > 1500$ Pa, le module visqueux augmente plus rapidement que le module élastique, ce qui suggère un croisement des courbes de G' et G'' à très haute fréquence et l'apparition d'un deuxième temps de relaxation où le matériau se comporte

comme un liquide. L'existence de ce temps a été déjà montrée pour des systèmes semi-dilués en utilisant la technique de DWS [109].

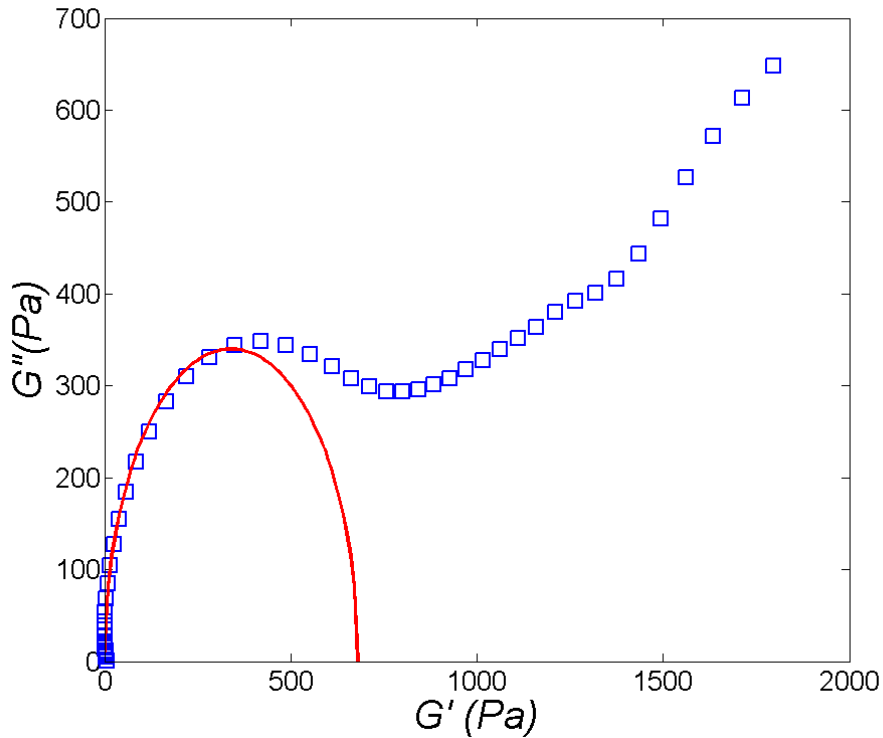


Figure 5-13. Le module visqueux en fonction du module élastique (cole-cole) pour une solution concentrée de CpCl+NaSal (25+6%) à 25°C. Ces mesures sont issues de l'expérience de DLS par multispeckles. En rouge : demi-cercle représentant le modèle de Maxwell.

5.5 Etude du matériau dans le domaine non linéaire

5.5.1 Réponse macroscopique (rhéométrie)

La Figure 5-14 représente la contrainte de cisaillement σ pour différents taux de cisaillement appliqués $\dot{\gamma}$ pour une solution micellaire concentrée de CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. La géométrie utilisée est un plan-plan de 25 mm. Cette courbe d'écoulement présente un plateau à $\sigma = 230 \text{ Pa}$ pour des taux de cisaillement compris entre $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$. Ce plateau est associé à la nucléation et à la croissance de bandes fortement biréfringentes, suggérant un fort alignement des micelles le long de la direction de la vitesse [110][111]. Pour des taux de cisaillement inférieurs à $\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$ la contrainte varie linéairement avec le taux de cisaillement et le matériau se comporte comme un fluide newtonien. L'encart

de la Figure 5-14 montre une valeur constante de la viscosité $\eta = 115 \text{ Pa.s}$ pour $\dot{\gamma} < 2 \text{ s}^{-1}$. Au-delà de cette valeur, la viscosité chute et le comportement apparent du fluide devient rhéofluidifiant.

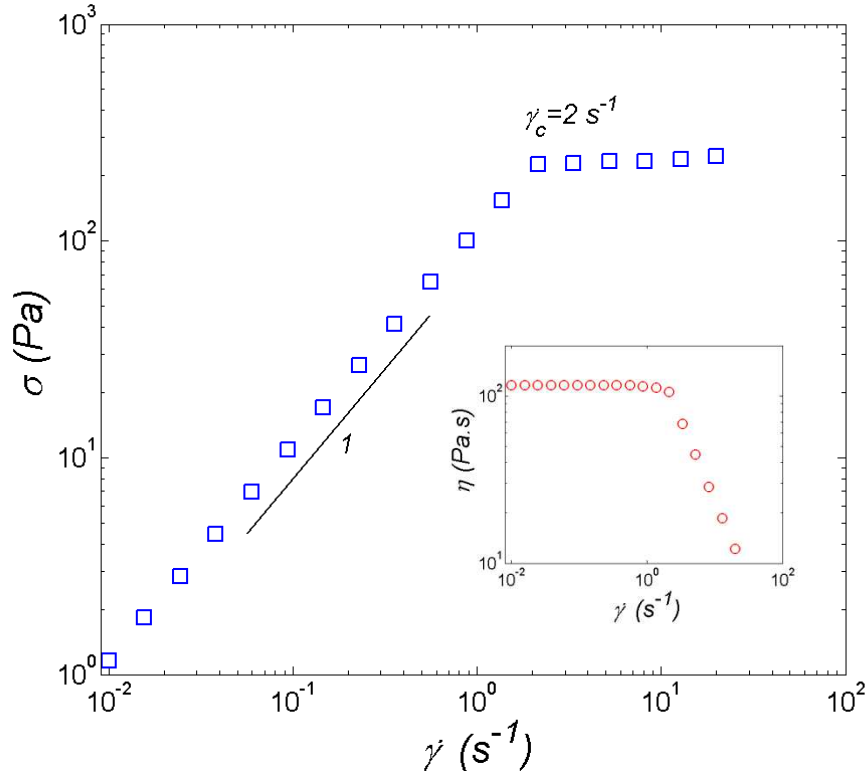


Figure 5-14. La contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$ pour une solution concentrée du $\text{CpCl}+\text{NaSal}$ (25+6% en poids) à 25°C . Géométrie plan 25 mm plan sur MCR501. Encart : la viscosité dynamique η en fonction du taux de cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$.

5.5.2 Caractérisation des bandes de cisaillement

Pour caractériser le comportement de notre matériau dans la zone du plateau de la contrainte, nous avons mené plusieurs investigations, tout d'abord sous cisaillement puis une fois le cisaillement arrêté. Le taux de cisaillement appliqué $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$, est choisi de manière à satisfaire deux conditions : qu'il soit supérieur au taux de cisaillement critique et adapté à la gamme de fréquences accessibles de la caméra utilisée. Pendant le cisaillement et à l'état stationnaire du matériau (Figure 5-15, état stationnaire atteint au bout de 200s), on prend une série d'images de speckle dans l'entrefer du Couette (Figure 5-16). On calcule dans un premier temps le champ de vitesse par PIV sur les images de speckle pour caractériser qualitativement l'écoulement du matériau, puis la moyenne temporelle de l'intensité des images de speckle est calculée pour observer les différentes orientations des micelles dans

l'entrefer. On arrête ensuite le cisaillement et on caractérise la relaxation des bandes de cisaillement en fonction de la position dans l'entrefer et en fonction du temps écoulé depuis l'arrêt du cisaillement (âge).

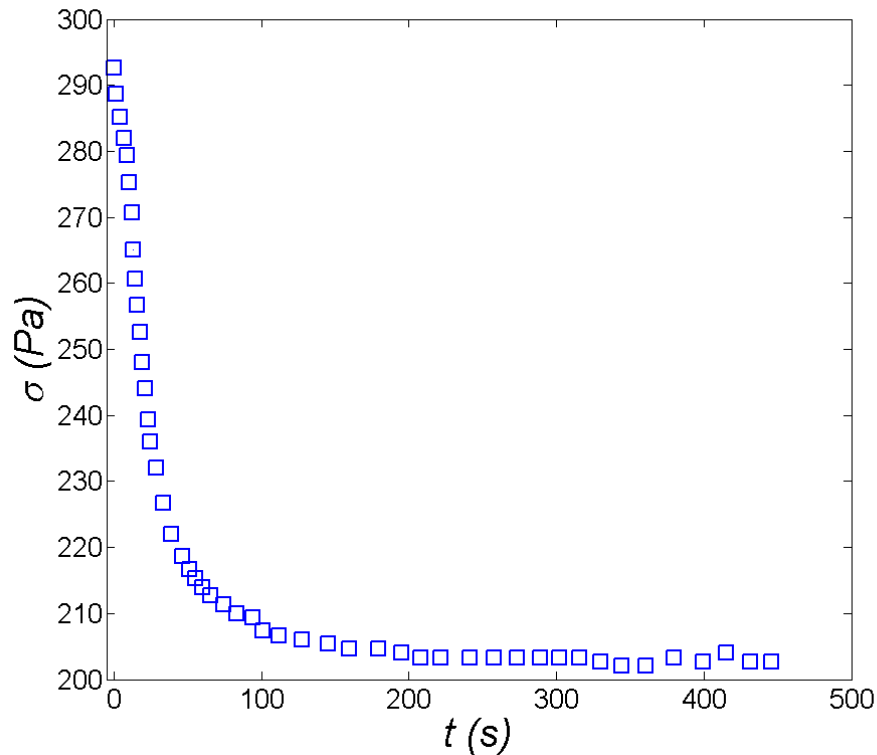


Figure 5-15. Contrainte de cisaillement en fonction de temps lors de l'application d'un taux de cisaillement constant $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$. Géométrie de Couette.

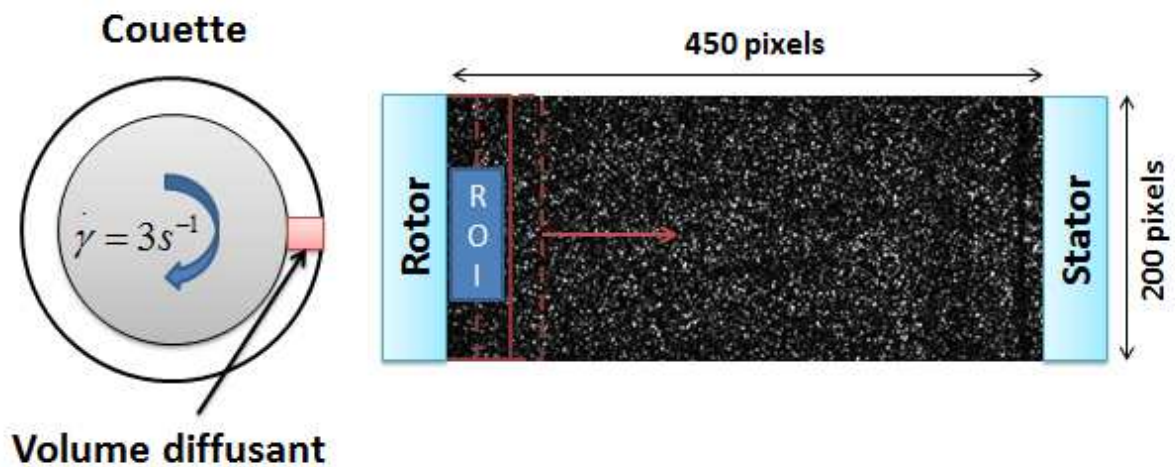


Figure 5-16. Schéma de la procédure de mesure.

5.5.2.1 Réponse mésoscopique

➤ Champ de vitesse

La Figure 5-17 représente la composante orthoradiale de la vitesse à taux de cisaillement constant $\dot{\gamma} = 3s^{-1} > \dot{\gamma}_c$ en fonction du rayon pour une solution micellaire concentrée de CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. La vitesse est calculée en utilisant les images speckle collectées à l'état stationnaire. Chaque image est divisée en plusieurs ROI de 24 pixels. Le champ de vitesse est ensuite moyenné sur $T_{exp} = 0.5s$. Le profil de vitesse montre l'existence de deux régions distinctes (bandes de cisaillement). La première est la plus lente, et la plus large avec un taux de cisaillement local $\dot{\gamma} \approx 1.5s^{-1}$, elle se situe au voisinage du stator. La deuxième bande est une région complexe avec une variation du taux de cisaillement local. La bande lente occupe 70 % de l'entrefer, tandis que la bande complexe rapide occupe le reste de l'entrefer (30%). On note que le matériau adhère bien aux parois et ne présente pas de glissement (vitesse nulle au voisinage du cylindre extérieur et vitesse égale à celle du cylindre intérieur au voisinage du rotor). Il est à signaler que la loi de levier qui permet de prédire la largeur des bandes pour des systèmes semi-dilués [112] donne une largeur de la bande rapide nettement inférieure à celle mesurée (largeur prédit de 5% < largeur expérimentale de 30%).

Ce résultat paraît ne pas être en accord avec ceux de Salmon et al [104] qui ont montré l'existence de deux bandes distinctes pour une solution micellaire de (6%) CPCL/NaSal 0.5M, avec une bande lente au voisinage du stator et une bande rapide avec un gradient de vitesse homogène situé au voisinage du rotor. Une explication de l'existence d'une bande complexe dont le taux de cisaillement est non homogène pourrait être que nous ayons enregistré un « snapshot » de l'état de la bande rapide, celui-ci étant connu pour fluctuer [105]. Dans la même référence [105], Becu et al ont montré l'existence d'une bande complexe pour un système concentré de (CTAB+D₂O, 20%). L'explication qui a été donnée à ce comportement était l'existence d'un écoulement tridimensionnel [105].

L'encart de la Figure 5-17 représente la vitesse radiale en fonction du rayon. La vitesse fluctue autour du zéro dans la bande lente. Dans la bande rapide, on observe une vitesse significativement négative. Ceci est la signature d'un écoulement tridimensionnel [105].

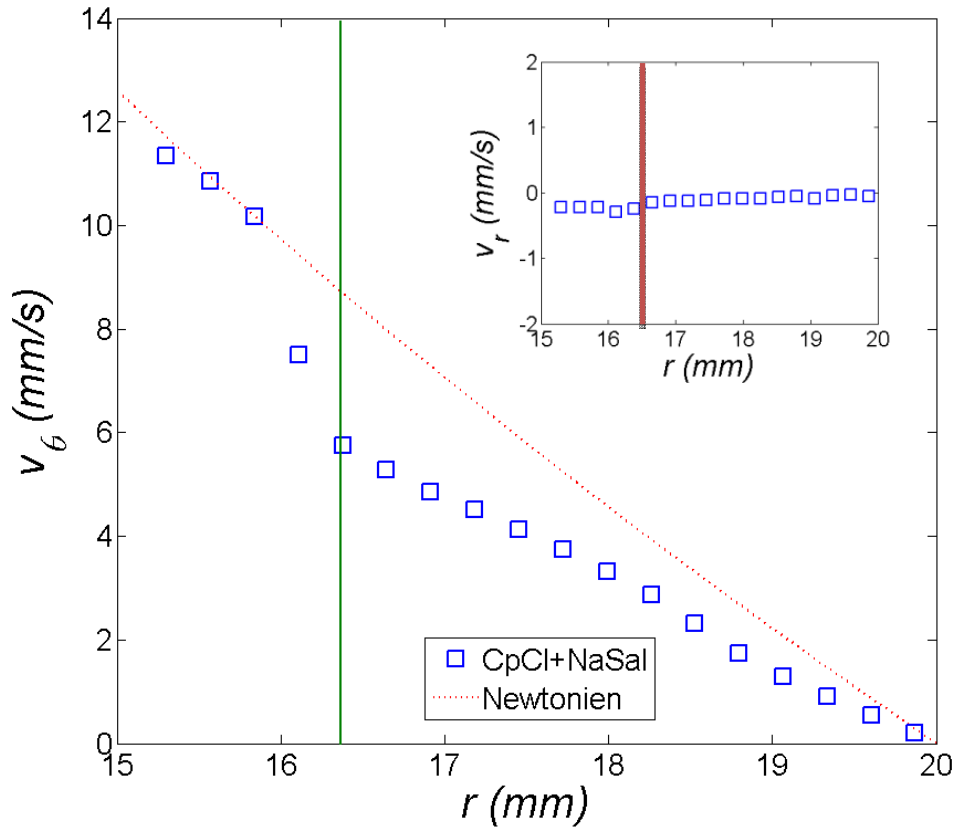


Figure 5-17. Vitesse orthoradiale en fonction du rayon à taux de cisaillement constant $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$ pour une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Données collecté à l'état stationnaire et moyenné sur un temps $T_{exp} = 0.5$ s. pointillés en rouge : profil de vitesse théorique pour un fluide newtonien. Encart : vitesse radiale en fonction du rayon.

➤ Moyenne temporelle de l'intensité des images de speckle

On vient de caractériser l'écoulement du matériau étudié en calculant le gradient de vitesse local des bandes et leurs largeurs respectives. Un deuxième moyen que notre expérience offre est de calculer la moyenne temporelle de l'intensité des images de speckle pour observer l'existence ou pas de différentes orientations des micelles dans l'entrefer. En effet le laser utilisé est polarisé linéairement dans la direction de la vitesse. Lors de la propagation du faisceau lumineux à travers un échantillon homogène, la moyenne temporelle de l'intensité diffusée est homogène dans tout l'entrefer. Par contre, en présence d'un milieu hétérogène dont l'indice de réfraction est variable selon la position spatiale, la moyenne temporelle de l'intensité diffusée est dépendante de la position dans l'entrefer.

La Figure 5-18.(a) représente une cartographie de la moyenne temporelle $\langle I \rangle_t$ de l'intensité des images de speckle pendant l'application d'un taux de cisaillement constant $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$ pour

une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Les données sont collectées à l'état stationnaire et moyennées sur un temps $T_{\text{exp}}=15$ s. Les couleurs représentent les valeurs de l'intensité lumineuse dans l'entrefer. On remarque l'existence d'une variation de l'intensité lumineuse en fonction de la position dans l'entrefer. Différence probablement due à l'orientation des micelles dans l'entrefer. La lumière se propageant dans ce milieu voit sa polarisation tourner et cette polarisation est projetée par la diffusion dans le plan d'observation [114] [115]. Une variation sinusoïdale de l'intensité correspondrait donc à une biréfringence constante. On observe donc une première bande de faible biréfringence qui correspond à la bande de faible vitesse. On observe ensuite une variation complexe de l'intensité qui pourrait correspondre à la bande complexe.

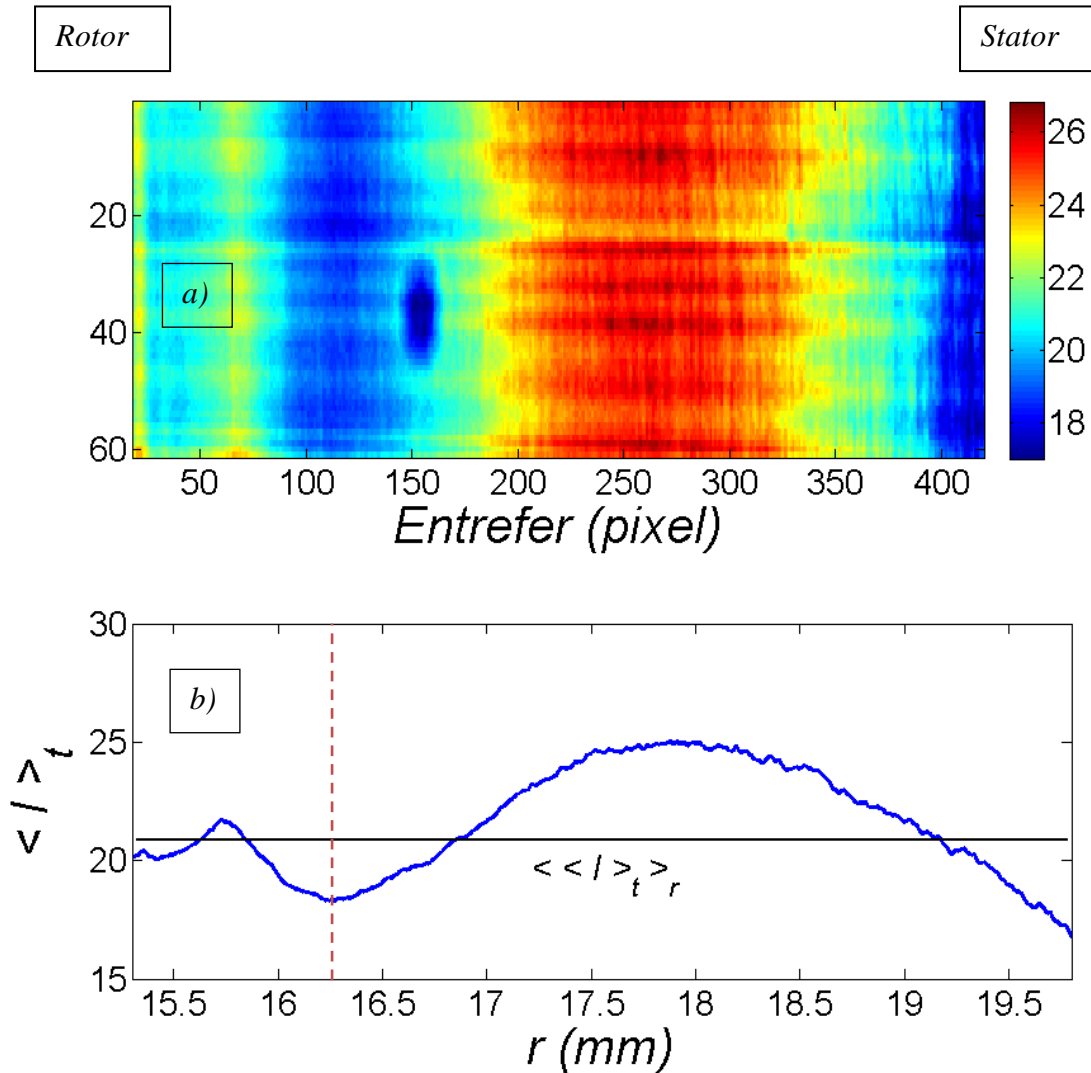


Figure 5-18. a) Cartographie de la moyenne temporelle $\langle I \rangle_t$ de l'intensité des images de speckle pendant l'application d'un taux de cisaillement constant $\gamma = 3s^{-1}$ pour une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Les données sont collectées à l'état stationnaire et moyennées sur un temps $T_{\text{exp}}=200$ s. Les couleurs représentent les valeurs de l'intensité lumineuse dans l'entrefer. Pour alléger la figure, juste une partie de la région

illuminée par la nappe laser est montrée. b) Moyenne sur la largeur de l'entrefer de $\langle I \rangle_t$ en fonction du rayon. La ligne en noir représente la moyenne sur tout l'entrefer de $\langle I \rangle_t$.

5.5.2.2 Réponse microscopique

Comme expliqué dans le chapitre 4, notre expérience est adaptée pour sonder la dynamique microscopique sous faible cisaillement. Ainsi, sous un gradient de cisaillement $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$, on verra une décroissance très rapide de $g_2(\tau) - 1$ liée au cisaillement appliqué, par conséquent, on ne pourra pas déterminer la dynamique microscopique des micelles. Une alternative serait de sonder la dynamique microscopique de la solution micellaire juste après l'arrêt du cisaillement et suivre la relaxation spatio-temporelle.

➤ Relaxation des bandes de cisaillement

On a vu précédemment en calculant le champ de vitesse et la moyenne temporelle de l'intensité des images de speckle, la formation de bandes de cisaillement dans l'entrefer du Couette. A l'état stationnaire une bande fluide fortement cisaillée coexiste avec une bande visqueuse supportant un cisaillement moins important. Pour caractériser la relaxation de ces bandes en fonction de l'entrefer et de l'âge, on arrête le cisaillement $\dot{\gamma} = 3s^{-1}$, c'est-à-dire on applique une vitesse nulle du rotor puis on enregistre une série d'images de speckle à une fréquence de 500 Hz avec une résolution spatio-temporelle dans l'entrefer de Couette. Ces images sont divisées en ROI de 20×250 pixels et l'algorithme de TRC est appliqué sur chaque ROI pour calculer la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau, r) - 1$. Il est à noter que le calcul du champ de vitesse par PIVlab après l'arrêt du cisaillement montre une vitesse nulle quel que soit la position dans l'entrefer du Couette. Cela est une signature de l'arrêt d'écoulement.

La Figure 5-19 représente une cartographie de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau, r) - 1$ en fonction du retard τ pour chaque position dans l'entrefer r . Les données sont moyennées sur un temps d'expérience $T_{\text{exp}} = 20s$. On remarque l'existence de deux zones distinctes: La première occupe 65% de l'entrefer et se situe au voisinage du stator, la deuxième occupe le reste de l'entrefer (35%) en forme de gradient. Il est visible que la relaxation du matériau dépend de la bande considérée, et de l'espace pour la bande rapide.

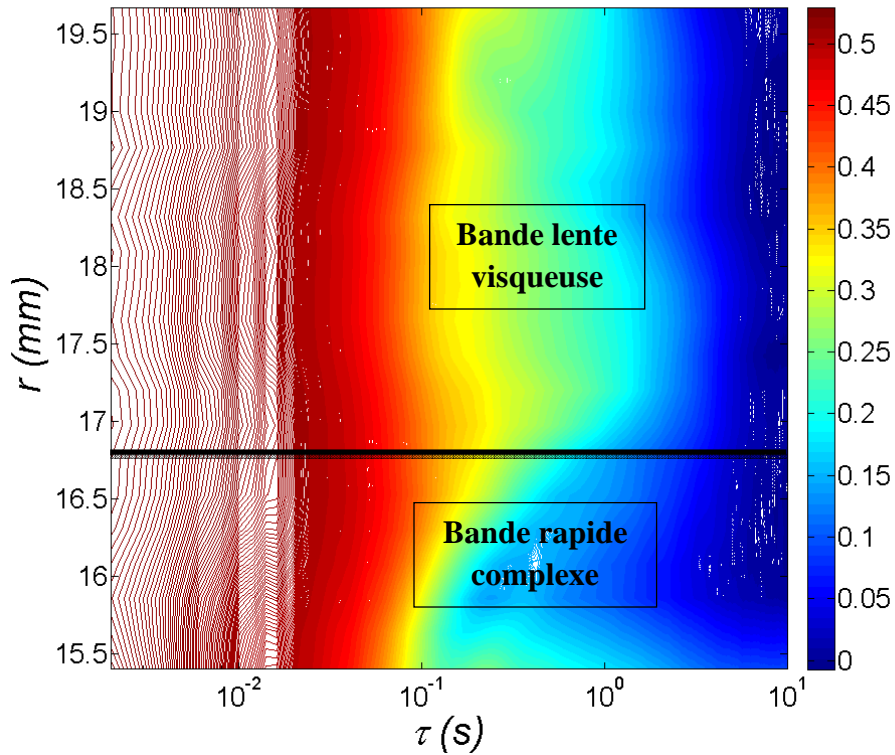


Figure 5-19. Cartographie de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau, r) - 1$ en fonction du retard τ pour chaque position dans l'entrefer r . Le matériau testé est une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Les données sont collectées après arrêt du cisaillement $\gamma = 3s^{-1}$ et moyennées sur un temps d'expérience $T_{\text{exp}} = 20s$. L'entrefer est divisé en plusieurs ROI de taille 20×250 pixels. Les couleurs de la cartographie représentent les valeurs de $g_2(\tau, r) - 1$.

➤ Temps de relaxation du matériau

La

Figure 5-20 représente la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau) - 1$ en fonction du retard τ pour deux ROI appartenant respectivement aux bandes rapides ($r = 16.5$ mm) et lentes ($r = 18$ mm). On observe l'existence de deux modes de relaxation distincts. Une relaxation rapide qui pourrait correspondre à la diffusion dans le sens de la vitesse et une lente qui pourrait correspondre à la diffusion dans le sens de la vorticité et dans le sens radial comme le montre le schéma illustratif de la (Figure 5-21).

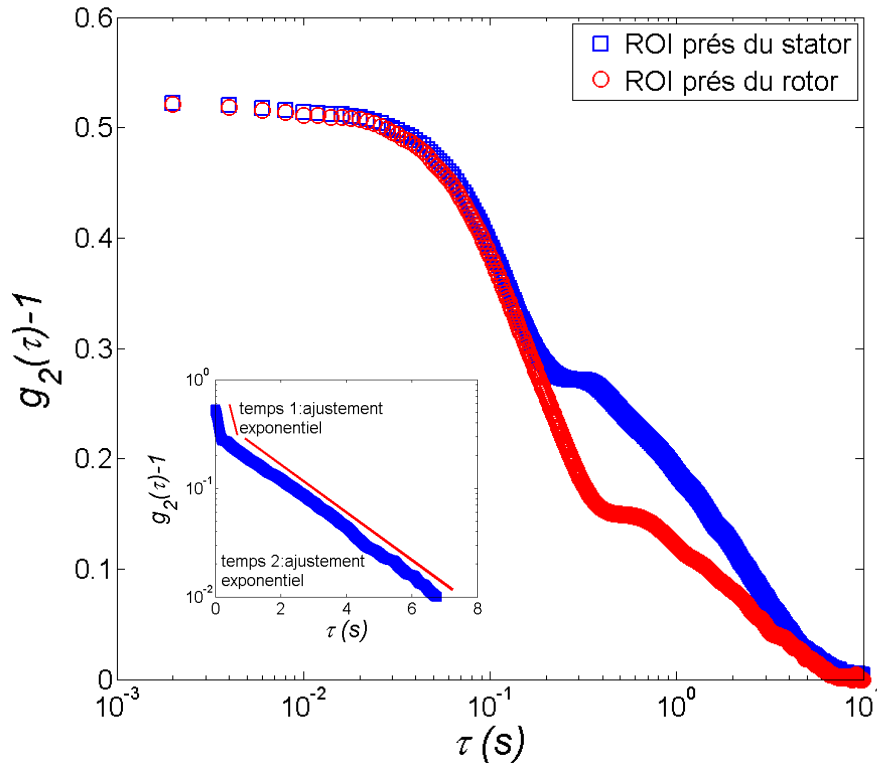


Figure 5-20. Fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction du retard τ pour deux ROI de l'échantillon appartenant soit à la bande 1 ($r=18\text{mm}$): bande visqueuse ou à la bande 2 ($r=16.5\text{mm}$): bande fluide. Encart : $g_2(\tau)-1$ en fonction du retard τ ($r=18\text{mm}$). Méthode utilisée pour l'ajustement exponentiel des deux dynamiques. Le temps de relaxation correspond à la pente de l'ajustement exponentiel.

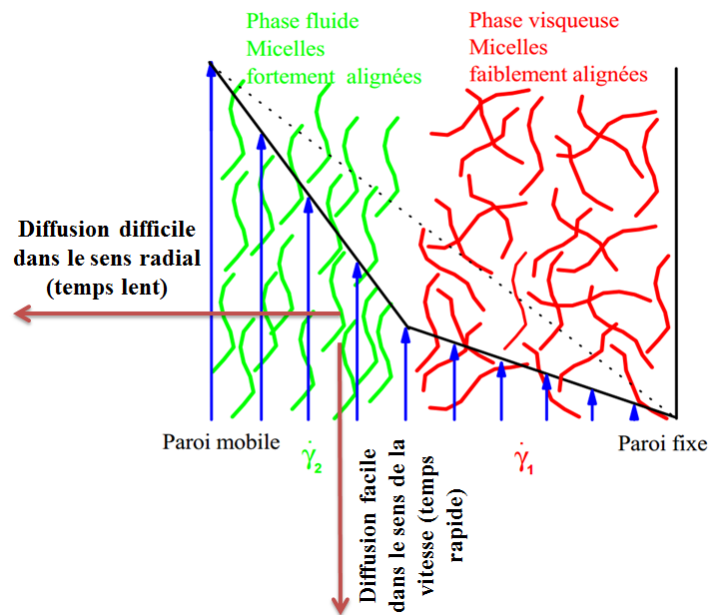


Figure 5-21. Schéma de la diffusion des micelles dans l'entrefer (pourrait expliquer les deux temps de relaxation).

La Figure 5-22 montre les deux temps de relaxation de la fonction de corrélation d'intensité en fonction de la position du ROI dans l'entrefer. Ces temps correspondent à la pente de l'ajustement exponentiel des deux parties de la fonction $g_2(\tau)-1$. Le temps le plus lent paraît constant et pourrait correspondre à la partie enchevêtrée de micelles. En ce qui concerne le temps le plus court, on observe exactement les mêmes bandes que celles observées pour le champ de vitesse. De façon très intéressante, le temps rapide est quasi constant dans la bande lente et plus grand que le temps de la bande rapide, correspondant donc à un matériau plus visqueux. Nous confirmons ici de façon directe que la bande de vitesse lente correspond bien à un matériau plus visqueux, la bande « rapide » présentant un comportement complexe non seulement en vitesse, mais également en structure.

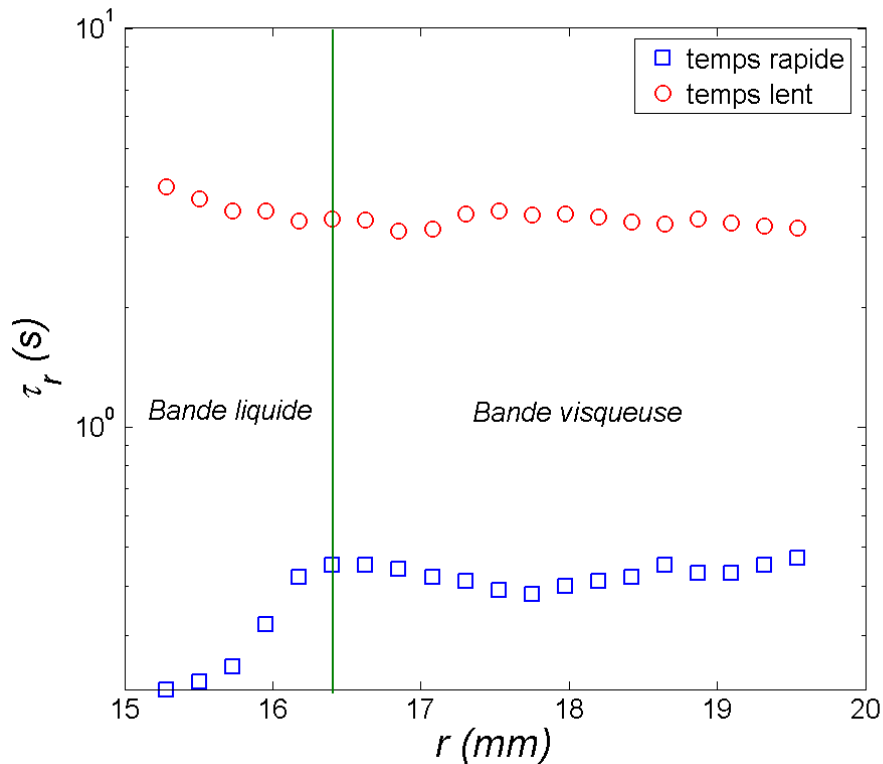
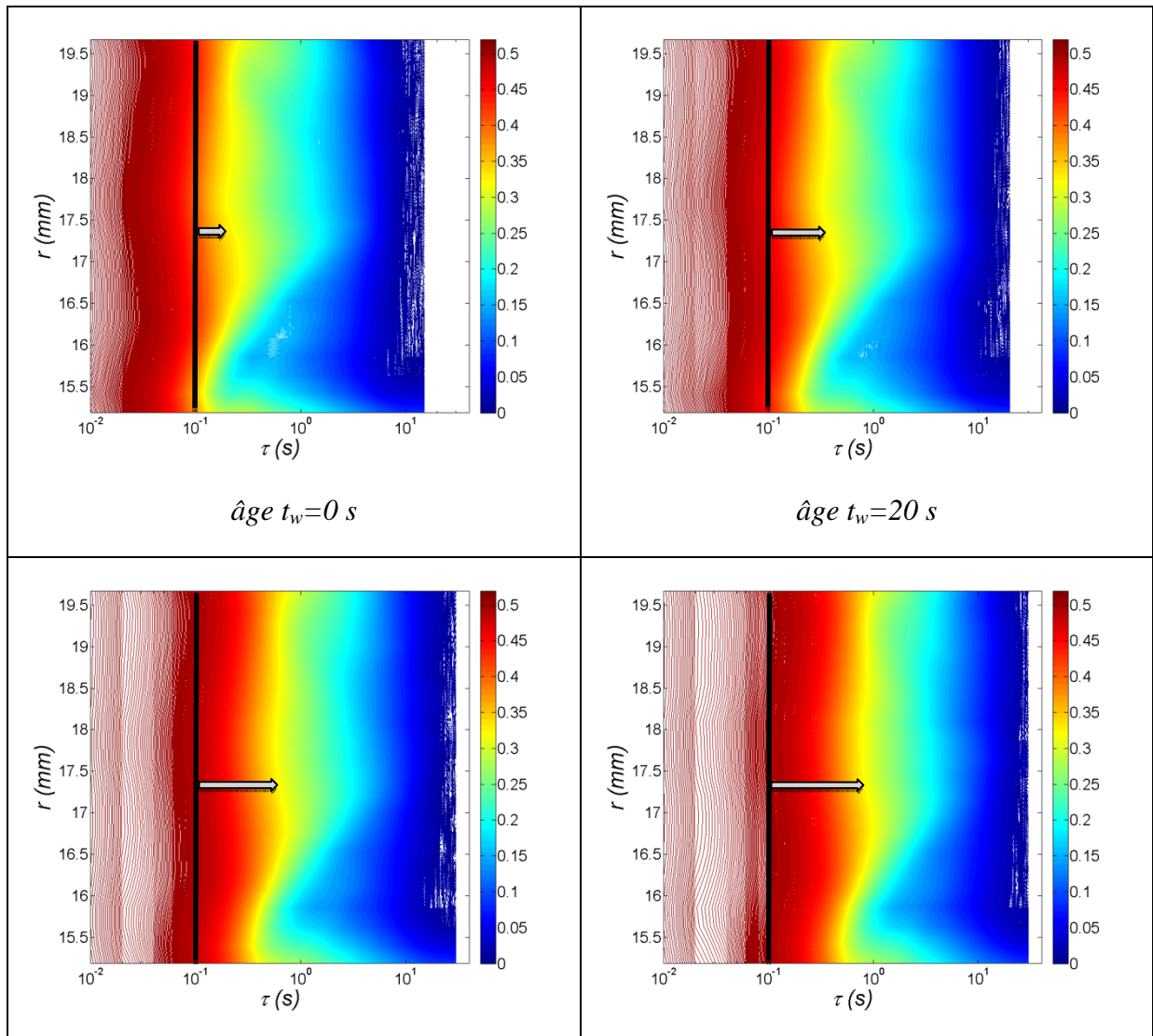


Figure 5-22. Temps de décroissance τ_c de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction de la position dans l'entrefer du Couette. Carrés bleus représentent le temps de décroissance rapide et les cercles rouges représentent le temps de décroissance le plus lent.

➤ Suivi de la relaxation du matériau en fonction de la position et de l'âge

Le résultat précédent étant très intrigant, il est particulièrement intéressant de suivre la relaxation du matériau jusqu'à l'état d'équilibre en fonction de la position dans l'entrefer et de l'âge de l'échantillon après l'arrêt du cisaillement. La Figure 5-23 représente une série de cartographies de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau, r) - 1$ en fonction de la position dans l'entrefer du Couette. Chaque cartographie est calculée pour un âge t_w choisi après l'arrêt du cisaillement. La ligne continue noire à $\tau = 0.1s$ sert de guide pour le lecteur, permettant ainsi un suivi rapide de la relaxation du matériau. On remarque un décalage des couleurs de la gauche vers la droite en fonction de l'âge ce qui indique une relaxation du matériau. Au début la relaxation est rapide. Au fil du temps on constate un ralentissement de la relaxation jusqu'à atteindre l'équilibre. Les bandes de cisaillement disparaissent et le matériau devient homogène au bout d'environ 1 heure.



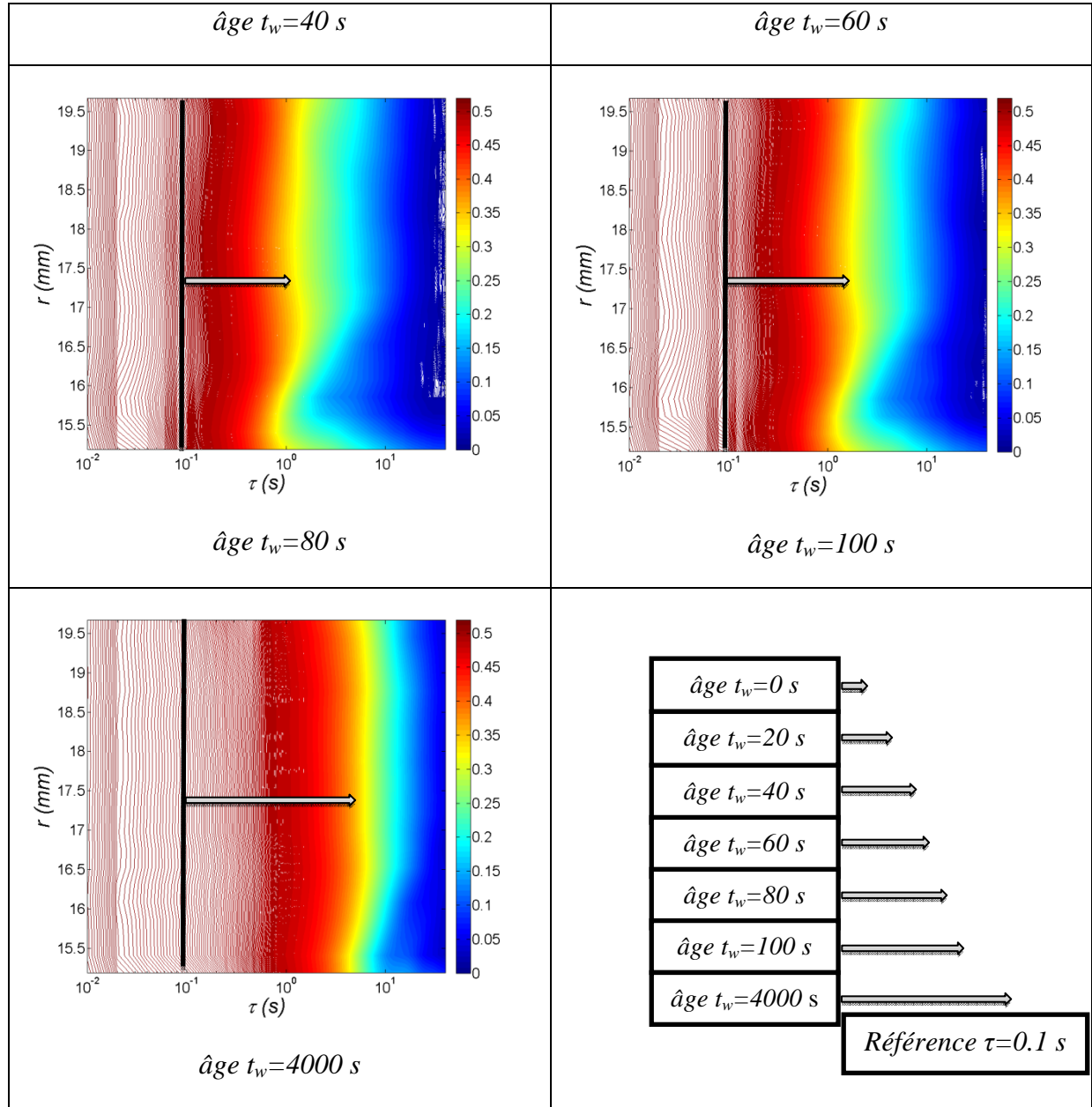


Figure 5-23. Cartographie de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau, r) - 1$ en fonction du retard τ pour chaque position dans l'entrefer r pour différents âges t_w . Le matériau testé est une solution concentrée du CpCl+NaSal (25+6% en poids) à 25°C. Les données sont collectées après arrêt de cisaillement $\dot{\gamma} = 3 \text{ s}^{-1}$. L'entrefer est divisé en plusieurs ROI de taille 20×250 pixels. Les couleurs de la cartographie représentent les valeurs de $g_2(\tau, r) - 1$.

La Figure 5-24 représente le temps de relaxation du matériau en fonction de la position dans l'entrefer pour quelques âges après l'arrêt du cisaillement. Au début on observe l'existence de deux temps de relaxation : l'un rapide et l'autre lent jusqu'à 80 s ou le temps lent au voisinage du rotor est presque égal au temps de relaxation du matériau au repos. Cela pourrait être la

signature de la disparition du temps de relaxation lent, par conséquent, le matériau continuerait à relaxer avec un seul temps.

Pour vérifier cette hypothèse, on s'intéresse plus particulièrement à la relaxation de la bande rapide complexe, pour ce faire, on prend le ROI à $r=15.8\text{mm}$ et on trace $g_2(\tau, r=15.8)-1$ pour différents âge (Figure 5-25 (a)).

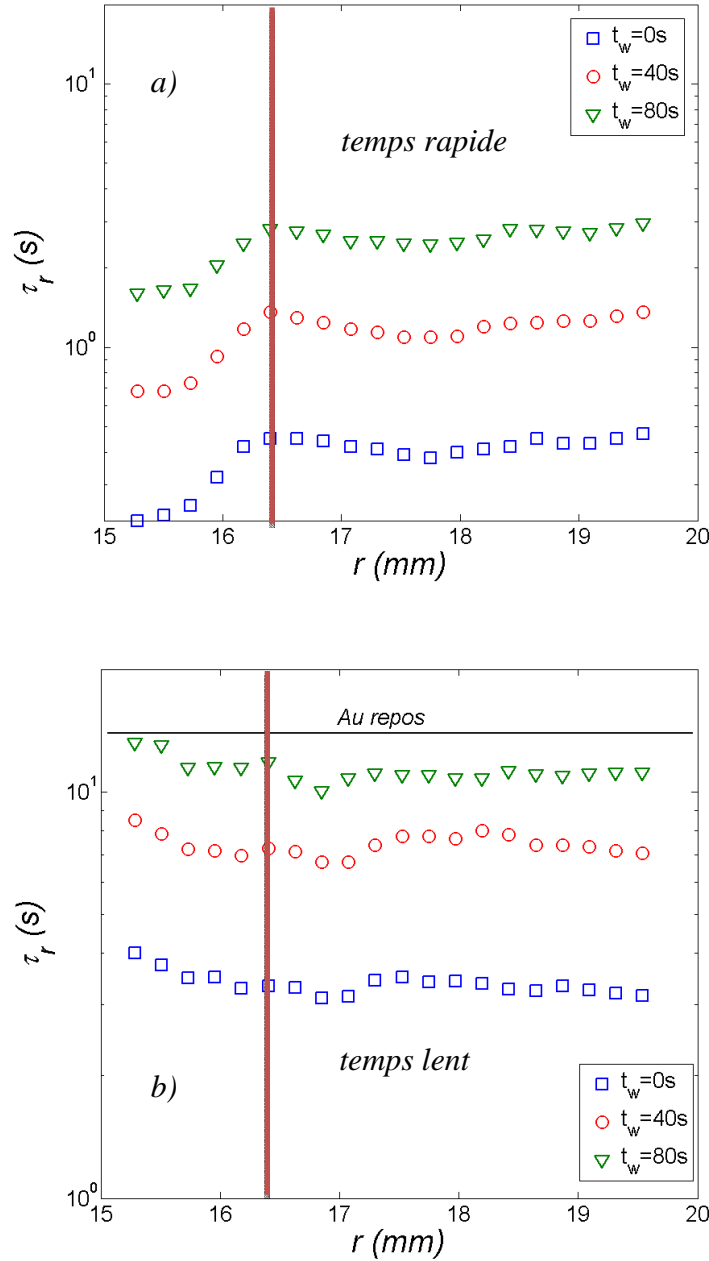
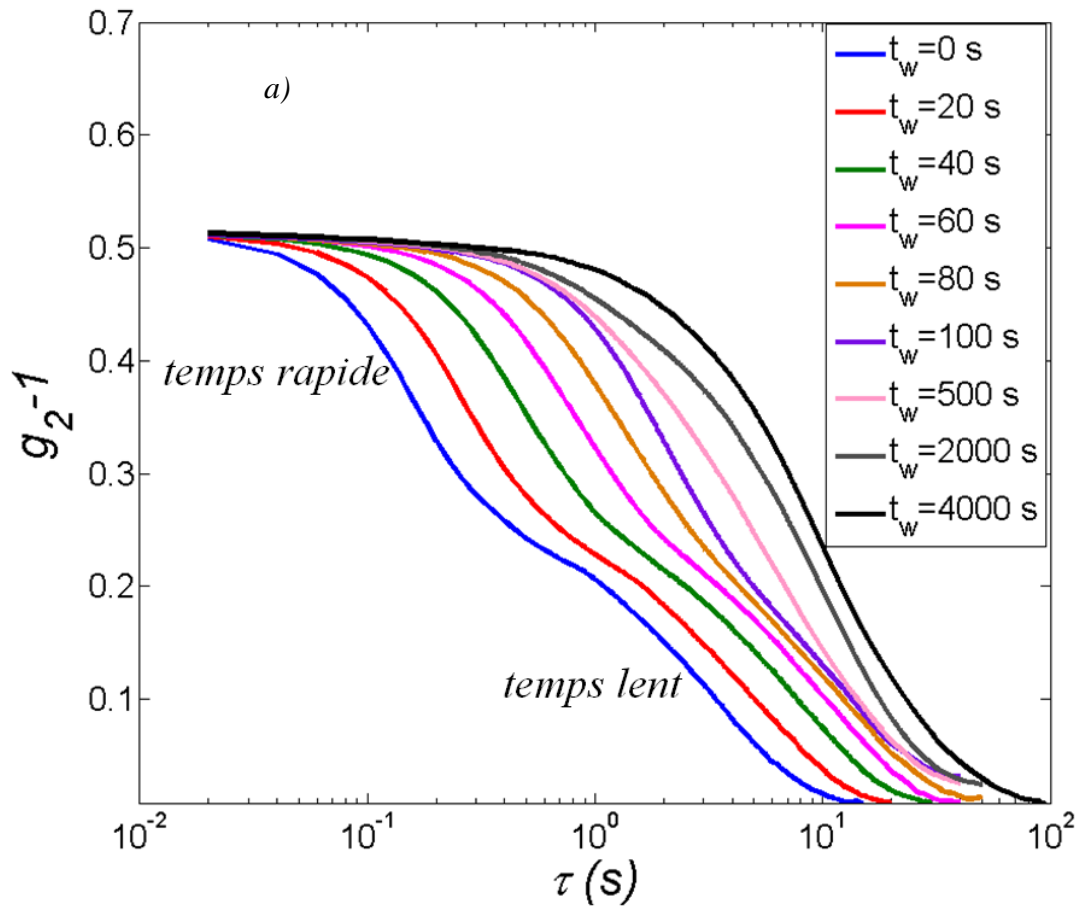


Figure 5-24. Temps de relaxation τ_r de la fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ en fonction de la position dans l'entrefer du Couette pour différents âge après l'arrêt du cisaillement. a) temps rapide, b) temps lent.

La Figure 5-25 (b) représentant la variation du temps de relaxation en fonction de l'âge. Il est clair qu'au bout de 100 s de l'arrêt du cisaillement, le matériau dans la région considérée continue sa relaxation avec un seul temps: le temps lent disparaît. On observe aussi que la relaxation est rapide dans les premières 100 s, puis elle ralentit et le matériau revient à un comportement de Maxwell après environ 1h.



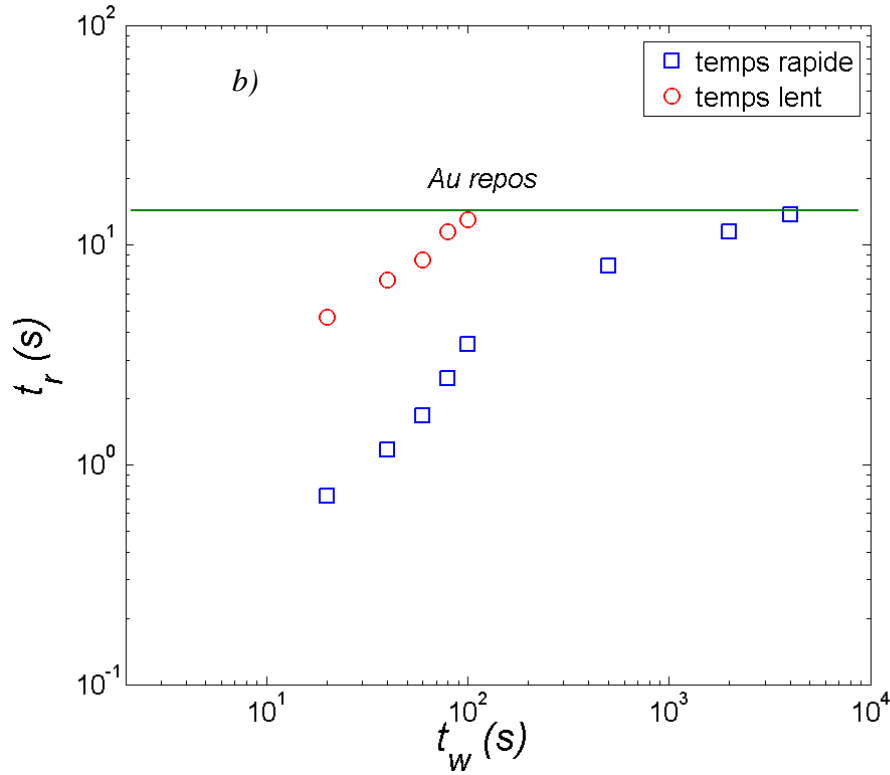


Figure 5-25. a). La fonction de corrélation d'intensité $g_2(\tau)-1$ pour différents âges t_w . b). La variation du temps de relaxation τ_r en fonction de l'âge après l'arrêt du cisaillement t_w . Le ROI considéré se situe à $r = 15.8\text{mm}$.

5.6 Conclusions

Le système que nous avons étudié par notre méthode RhéoSpeckle est constitué de micelles géantes, matériau qui, au repos est homogène et isotrope. Après avoir caractérisé la rhéologie linéaire par rhéométrie et par speckles, nous avons tenté de caractériser les hétérogénéités spatiales et temporelles qui apparaissent dans l'échantillon dans la zone du plateau de contrainte. Nous avons retrouvé une structure du champ de vitesse séparée en deux bandes, l'une homogène et lente, l'autre rapide et plus complexe. De façon a priori surprenante, nous avons montré que ce matériau présente, juste après l'arrêt du cisaillement, deux temps de relaxation bien distincts. Le temps lent est constant dans tout l'entrefer alors que le temps rapide varie fortement dans la bande rapide. Cela suggère en particulier que le temps rapide est lié à la dynamique d'orientation des micelles alors que le temps lent pourrait être relié à la reptation ou au désenchevêtrement. De façon intéressante, si nous interprétons ces temps en termes de viscosité, nous retrouvons la séparation entre bandes fluides et visqueuses proposée dans la littérature.

La relaxation de ce système après arrêt du cisaillement présente une double dépendance à la fois spatiale et temporelle. Le retour à l'équilibre de la bande fluide est lent (environ 1 heure), montrant la difficulté du passage d'un système micellaire fortement orienté à un milieu isotrope où les micelles n'ont pas une orientation privilégiée. Ces résultats sont prometteurs et méritent d'être approfondis, notamment, l'étude de la dépendance de la relaxation au cisaillement appliqué. L'existence d'une vitesse radiale dans la bande rapide, qui indiquerait une instabilité demande confirmation.

Références

- [1] F. Reiss-Husson et V. Luzzati, « The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques », *J. Phys. Chem.*, vol. 68, n° 12, p. 3504-3511, déc. 1964.
- [2] K. Fontell, A. Khan, B. Lindström, D. Maciejewska, et S. Puang-Ngern, « Phase equilibria and structures in ternary systems of a cationic surfactant (C16 TABr or (C16 TA)2SO4), alcohol, and water », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 269, n° 7, p. 727-742, juill. 1991.
- [3] S. A. Safran, P. A. Pincus, M. E. Cates, et F. C. MacKintosh, « Growth of charged micelles », *J. Phys.*, vol. 51, n° 6, p. 503-510, 1990.
- [4] F. C. MacKintosh, S. A. Safran, et P. A. Pincus, « Self-Assembly of Linear Aggregates: the Effect of Electrostatics on Growth », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 12, n° 8, p. 697, 1990.
- [5] K. D. Lawson et T. J. Flautt, « Magnetically oriented lyotropic liquid crystalline phases », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, n° 21, p. 5489-5491, oct. 1967.
- [6] V. Hendriks, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, et M. C. Holmes, « Anisotropic aggregates of amphiphilic molecules in lyotropic nematic phases », *J. Phys. Chem.*, vol. 87, n° 20, p. 3991-3999, sept. 1983.
- [7] L. Q. Amaral et M. E. M. Helene, « Nematic domain in the sodium lauryl sulfate/water/decanol system », *J. Phys. Chem.*, vol. 92, n° 21, p. 6094-6098, oct. 1988.
- [8] T. Thiele, J.-F. Berret, S. Müller, et C. Schmidt, « Rheology and nuclear magnetic resonance measurements under shear of sodium dodecyl sulfate/decanol/water nematics », *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 45, n° 1, p. 29-48, janv. 2001.
- [9] G. Porte, R. Gomati, O. El Haitamy, J. Appell, et J. Marignan, « Morphological transformations of the primary surfactant structures in brine-rich mixtures of ternary systems (surfactant/alcohol/brine) », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 22, p. 5746-5751, oct. 1986.
- [10] Y. A. Nastishin, « Brine-Rich Corner of the Phase Diagram of the Ternary System Cetylpyridinium Chloride-Hexanol-Brine », *Langmuir*, vol. 12, n° 21, p. 5011-5015, janv. 1996.
- [11] H. Rehage et H. Hoffmann, « Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research », *Mol. Phys.*, vol. 74, n° 5, p. 933-973, déc. 1991.
- [12] T. Nash, « The interaction of some naphthalene derivatives with a cationic soap below the critical micelle concentration », *J. Colloid Sci.*, vol. 13, n° 2, p. 134-139, avr. 1958.
- [13] I. Harwigsson, O. Soederman, et O. Regev, « Diffusion and Cryo Transmission Electron Microscopy Studies of Bicontinuous "Micellar" Solutions », *Langmuir*, vol. 10, n° 12, p. 4731-4734, déc. 1994.
- [14] K. Bijma et J. B. F. N. Engberts, « Effect of Counterions on Properties of Micelles Formed by Alkylpyridinium Surfactants. 1. Conductometry and ¹H-NMR Chemical Shifts », *Langmuir*, vol. 13, n° 18, p. 4843-4849, sept. 1997.
- [15] K. Bijma, M. J. Blandamer, et J. B. F. N. Engberts, « Effect of Counterions and Headgroup Hydrophobicity on Properties of Micelles Formed by Alkylpyridinium Surfactants. 2. Microcalorimetry », *Langmuir*, vol. 14, n° 1, p. 79-83, janv. 1998.
- [16] S. Göbel et K. Hiltrop, « Influence of organic counterions on the structure of lyotropic mesophases », in *Trends in Colloid and Interface Science V*, M. Corti et F. Mallamace, Éd. Steinkopff, 1991, p. 241-242.

-
- [17] S. J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, et M. Adam, « Network properties of semidilute aqueous KBr solutions of cetyltrimethylammonium bromide », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 122, n° 2, p. 430-440, avr. 1988.
- [18] S. J. Candau, F. Merikhi, G. Waton, et P. Lemaréchal, « Temperature-jump study of elongated micelles of cetyltrimethylammonium bromide », *J. Phys.*, vol. 51, n° 10, p. 977-989, 1990.
- [19] P. Debye et E. W. Anacker, « Micelle Shape from Dissymmetry Measurements. », *J. Phys. Chem.*, vol. 55, n° 5, p. 644-655, mai 1951.
- [20] S. J. Candau, E. Hirsch, et R. Zana, « Light scattering investigations of the behavior of semidilute aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide: Analogy with semidilute polymer solutions », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 105, n° 2, p. 521-528, juin 1985.
- [21] L. Arleth, M. Bergström, et J. S. Pedersen, « Small-Angle Neutron Scattering Study of the Growth Behavior, Flexibility, and Intermicellar Interactions of Wormlike SDS Micelles in NaBr Aqueous Solutions », *Langmuir*, vol. 18, n° 14, p. 5343-5353, juill. 2002.
- [22] M. F. Emerson et A. Holtzer, « On the ionic strength dependence of micelle number. II », *J. Phys. Chem.*, vol. 71, n° 6, p. 1898-1907, mai 1967.
- [23] L. J. Magid, Z. Li, et P. D. Butler, « Flexibility of Elongated Sodium Dodecyl Sulfate Micelles in Aqueous Sodium Chloride: A Small-Angle Neutron Scattering Study », *Langmuir*, vol. 16, n° 26, p. 10028-10036, déc. 2000.
- [24] J.-H. Mu, G.-Z. Li, X.-L. Jia, H.-X. Wang, et G.-Y. Zhang, « Rheological Properties and Microstructures of Anionic Micellar Solutions in the Presence of Different Inorganic Salts », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, n° 44, p. 11685-11693, nov. 2002.
- [25] J.-H. Mu, G.-Z. Li, et Z.-W. Wang, « Effect of surfactant concentration on the formation and viscoelasticity of anionic wormlike micelle by the methods of rheology and freeze-fracture TEM », *Rheol. Acta*, vol. 41, n° 6, p. 493-499, janv. 2002.
- [26] S. May, Y. Bohbot, et A. Ben-Shaul, « Molecular Theory of Bending Elasticity and Branching of Cylindrical Micelles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 43, p. 8648-8657, oct. 1997.
- [27] G. Porte, J. Appell, et Y. Poggi, « Experimental investigations on the flexibility of elongated cetylpyridinium bromide micelles », *J. Phys. Chem.*, vol. 84, n° 23, p. 3105-3110, nov. 1980.
- [28] G. Porte et J. Appell, « Growth and size distributions of cetylpyridinium bromide micelles in high ionic strength aqueous solutions », *J. Phys. Chem.*, vol. 85, n° 17, p. 2511-2519, août 1981.
- [29] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau, et R. May, « Shape transformations of the aggregates in dilute surfactant solutions: a small-angle neutron scattering study », *J. Phys.*, vol. 49, n° 3, p. 511-519, 1988.
- [30] J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, et G. Porte, « Polymorphism in dilute surfactant solutions: A neutron scattering study », in *Trends in Colloid and Interface Science IV*, M. Zulauf, P. Lindner, et P. Terech, Éd. Steinkopff, 1990, p. 13-18.
- [31] J. Appell et J. Marignan, « Structure of giant micelles: a small angle neutron scattering study », *J. Phys. II*, vol. 1, n° 12, p. 8, 1991.
- [32] A. R. Khokhlov et A. N. Semenov, « Liquid-crystalline ordering in the solution of long persistent chains », *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 108, n° 2-3, p. 546-556, sept. 1981.
- [33] A. N. Semenov et A. R. Khokhlov, « Statistical physics of liquid-crystalline polymers », *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 31, n° 11, p. 988, 1988.
-

- [34] L. Onsager, « The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles », *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 51, n° 4, p. 627-659, mai 1949.
- [35] Y. Hendriks et J. Charvolin, « Structural relations between lyotropic phases in the vicinity of the nematic phases », *J. Phys.*, vol. 42, n° 10, p. 1427-1440, 1981.
- [36] R. Gomati, J. Appell, P. Bassereau, J. Marignan, et G. Porte, « Influence of the nature of the counterion and of hexanol on the phase behavior of the dilute ternary systems: cetylpyridinium bromide or chloride-hexanol-brine », *J. Phys. Chem.*, vol. 91, n° 24, p. 6203-6210, nov. 1987.
- [37] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, et D. Roux, « Flow Behavior and Shear Induced Transition near an Isotropic/Nematic Transition in Equilibrium Polymers », *Langmuir*, vol. 10, n° 3, p. 955-961, mars 1994.
- [38] I. Furó et B. Halle, « Micelle size and orientational order across the nematic-isotropic transition: A field-dependent nuclear-spin-relaxation study », *Phys. Rev. E*, vol. 51, n° 1, p. 466-477, janv. 1995.
- [39] J.-F. Berret et D. C. Roux, « Rheology of nematic wormlike micelles », *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 39, n° 4, p. 725-741, juill. 1995.
- [40] J.-F. Berret, D. C. Roux, G. Porte, et P. Lindner, « Shear-Induced Isotropic-to-Nematic Phase Transition in Equilibrium Polymers », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 25, n° 7, p. 521, 1994.
- [41] J.-F. Berret, D. C. Roux, et G. Porte, « Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear », *J. Phys. II*, vol. 4, n° 8, p. 19, 1994.
- [42] P.-O. Quist, B. Halle, et I. Furó, « Micelle size and order in lyotropic nematic phases from nuclear spin relaxation », *J. Chem. Phys.*, vol. 96, n° 5, p. 3875-3891, mars 1992.
- [43] E. Cappelaere, R. Cressely, et J. P. Decruppe, « Linear and non-linear rheological behaviour of salt-free aqueous CTAB solutions », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 104, n° 2-3, p. 353-374, nov. 1995.
- [44] J.-F. Berret, G. Porte, et J.-P. Decruppe, « Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles: a master dynamic phase diagram », *Phys. Rev. E*, vol. 55, n° 2, p. 1668-1676, févr. 1997.
- [45] E. Cappelaere, J. F. Berret, J. P. Decruppe, R. Cressely, et P. Lindner, « Rheology, birefringence, and small-angle neutron scattering in a charged micellar system: Evidence of a shear-induced phase transition », *Phys. Rev. E*, vol. 56, n° 2, p. 1869-1878, août 1997.
- [46] J. Ulmius, H. Wennerstroem, L. B. A. Johansson, G. Lindblom, et S. Gravsholt, « Viscoelasticity in surfactant solutions. Characteristics of the micellar aggregates and the formation of periodic colloidal structures », *J. Phys. Chem.*, vol. 83, n° 17, p. 2232-2236, août 1979.
- [47] S. Gravsholt, « Viscoelasticity in highly dilute aqueous solutions of pure cationic detergents », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 57, n° 3, p. 575-577, déc. 1976.
- [48] M. Doi et S. F. Edwards, « The theory of polymer dynamics », *CERN Document Server*, 1986. [En ligne]. Disponible sur: <http://cds.cern.ch/record/346518>. [Consulté le: 03-déc-2015].
- [49] H. Rehage et H. Hoffmann, « Rheological properties of viscoelastic surfactant systems », *J. Phys. Chem.*, vol. 92, n° 16, p. 4712-4719, août 1988.
- [50] T. Shikata, H. Hirata, et T. Kotaka, « Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions », *Langmuir*, vol. 3, n° 6, p. 1081-1086, nov. 1987.
- [51] T. Shikata, H. Hirata, et T. Kotaka, « Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 2. Role of free salicylate ions on viscoelastic properties of aqueous

- cetyltrimethylammonium bromide-sodium salicylate solutions », *Langmuir*, vol. 4, n° 2, p. 354-359, mars 1988.
- [52] T. Shikata, H. Hirata, et T. Kotaka, « Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 3. Viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-salicylic acid solutions », *Langmuir*, vol. 5, n° 2, p. 398-405, mars 1989.
- [53] T. Shikata, H. Hirata, et T. Kotaka, « Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 4. Electrostatic features and phase behavior of cetyltrimethylammonium bromide:salicylic acid micellar solutions », *J. Phys. Chem.*, vol. 94, n° 9, p. 3702-3706, mai 1990.
- [54] M. E. Cates et S. J. Candau, « Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, n° 33, p. 6869, 1990.
- [55] F. Kern, R. Zana, et S. J. Candau, « Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium chloride in the presence of sodium salicylate and sodium chloride », *Langmuir*, vol. 7, n° 7, p. 1344-1351, juill. 1991.
- [56] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, et S. J. Candau, « Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content », *Langmuir*, vol. 9, n° 6, p. 1456-1464, juin 1993.
- [57] M. E. Cates et S. J. Candau, « Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, n° 33, p. 6869, 1990.
- [58] M. E. Cates, « Dynamics of living polymers and flexible surfactant micelles: scaling laws for dilution », *J. Phys.*, vol. 49, n° 9, p. 1593-1600, 1988.
- [59] M. E. Cates, « Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions », *Macromolecules*, vol. 20, n° 9, p. 2289-2296, sept. 1987.
- [60] T. J. Drye et M. E. Cates, « Living networks: The role of cross-links in entangled surfactant solutions », *J. Chem. Phys.*, vol. 96, n° 2, p. 1367-1375, janv. 1992.
- [61] R. Granek et M. E. Cates, « Stress relaxation in living polymers: Results from a Poisson renewal model », *J. Chem. Phys.*, vol. 96, n° 6, p. 4758-4767, mars 1992.
- [62] M. S. Turner et M. E. Cates, « Linear viscoelasticity of wormlike micelles: a comparison of micellar reaction kinetics », *J. Phys. II*, vol. 2, n° 3, p. 17, 1992.
- [63] S. J. Candau, E. Hirsch, et R. Zana, « New aspects of the behaviour of alkyltrimethylammonium bromide micelles: light scattering and viscosimetric studies », *J. Phys.*, vol. 45, n° 7, p. 1263-1270, 1984.
- [64] R. Messenger, A. Ott, D. Chatenay, W. Urbach, et D. Langevin, « Are giant micelles living polymers? », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, n° 14, p. 1410-1413, avr. 1988.
- [65] J. Appell et G. Porte, « Polymerlike Behaviour of Giant Micelles », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 12, n° 2, p. 185, 1990.
- [66] M. S. Turner et M. E. Cates, « Linear viscoelasticity of living polymers: a quantitative probe of chemical relaxation times », *Langmuir*, vol. 7, n° 8, p. 1590-1594, août 1991.
- [67] J.-F. Berret, D. C. Roux, et P. Lindner, « Structure and rheology of concentrated wormlike micelles [4]at the shear-induced isotropic-to-nematic transition », *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 5, n° 1, p. 67-77, sept. 1998.
- [68] E. Fischer et P. T. Callaghan, « Shear banding and the isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles », *Phys. Rev. E*, vol. 64, n° 1, p. 011501, juin 2001.
- [69] J. P. Decruppe, E. Cappelaere, et R. Cressely, « Optical and Rheological Properties of a Semi-Diluted Equimolar Solution of Cetyltrimethylammonium Bromide and Potassium Bromide », *J. Phys. II*, vol. 7, n° 2, p. 14, 1997.

- [70] J. F. A. Soltero, F. Bautista, J. E. Puig, et O. Manero, « Rheology of Cetyltrimethylammonium p-Toluenesulfonate–Water System. 3. Nonlinear Viscoelasticity », *Langmuir*, vol. 15, n° 5, p. 1604-1612, mars 1999.
- [71] J.-F. Berret, G. Porte, et J.-P. Decruppe, « Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles: a master dynamic phase diagram », *Phys. Rev. E*, vol. 55, n° 2, p. 1668-1676, févr. 1997.
- [72] M.-A. Fardin et S. Lerouge, « Instabilities in wormlike micelle systems », *Eur. Phys. J. E*, vol. 35, n° 9, p. 1-29, sept. 2012.
- [73] J. P. Decruppe, R. Cressely, R. Makhloufi, et E. Cappelaere, « Flow birefringence experiments showing a shear-banding structure in a CTAB solution », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 273, n° 4, p. 346-351, avr. 1995.
- [74] J. P. Decruppe et A. Ponton, « Flow birefringence, stress optical rule and rheology of four micellar solutions with the same low shear viscosity », *Eur. Phys. J. E*, vol. 10, n° 3, p. 201-207, mars 2003.
- [75] R. Makhloufi, J. P. Decruppe, A. Aït-Ali, et R. Cressely, « Rheo-Optical Study of Worm-like Micelles Undergoing a Shear Banding Flow », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 32, n° 3, p. 253, 1995.
- [76] S. Lerouge et J.-F. Berret, « Shear-Induced Transitions and Instabilities in Surfactant Wormlike Micelles », in *Polymer Characterization*, K. Dusek et J.-F. Joanny, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 1-71.
- [77] N. A. Spenley, M. E. Cates, et T. C. B. McLeish, « Nonlinear rheology of wormlike micelles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, n° 6, p. 939-942, août 1993.
- [78] P. Ballesta, M. P. Lettinga, et S. Manneville, « Superposition rheology of shear-banding wormlike micelles », *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 51, n° 5, p. 1047-1072, sept. 2007.
- [79] S. Lerouge, J.-P. Decruppe, et J.-F. Berret, « Correlations between Rheological and Optical Properties of a Micellar Solution under Shear Banding Flow », *Langmuir*, vol. 16, n° 16, p. 6464-6474, août 2000.
- [80] S. Lerouge, J. P. Decruppe, et C. Humbert, « Shear Banding in a Micellar Solution under Transient Flow », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, n° 24, p. 5457-5460, déc. 1998.
- [81] S. Lerouge, J.-P. Decruppe, et P. Olmsted, « Birefringence Banding in a Micellar Solution or the Complexity of Heterogeneous Flows », *Langmuir*, vol. 20, n° 26, p. 11355-11365, déc. 2004.
- [82] E. Miller et J. P. Rothstein, « Transient evolution of shear-banding wormlike micellar solutions », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 143, n° 1, p. 22-37, avr. 2007.
- [83] J. Y. Lee, G. G. Fuller, N. E. Hudson, et X.-F. Yuan, « Investigation of shear-banding structure in wormlike micellar solution by point-wise flow-induced birefringence measurements », *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 49, n° 2, p. 537-550, mars 2005.
- [84] P. Fischer, E. K. Wheeler, et G. G. Fuller, « Shear-banding structure orientated in the vorticity direction observed for equimolar micellar solution », *Rheol. Acta*, vol. 41, n° 1-2, p. 35-44, janv. 2002.
- [85] E. K. Wheeler, P. Fischer, et G. G. Fuller, « Time-periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution », *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, vol. 75, n° 2-3, p. 193-208, mars 1998.
- [86] P. Boltenhagen, Y. Hu, E. F. Matthys, et D. J. Pine, « Inhomogeneous structure formation and shear-thickening in worm-like micellar solutions », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 38, n° 5, p. 389, mai 1997.

- [87] P. Boltenhagen, Y. Hu, E. F. Matthys, et D. J. Pine, « Observation of Bulk Phase Separation and Coexistence in a Sheared Micellar Solution », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 12, p. 2359-2362, sept. 1997.
- [88] Y. T. Hu, P. Boltenhagen, E. Matthys, et D. J. Pine, « Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. II. Slip, fracture, and stability of the shear-induced phase », *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 42, n° 5, p. 1209-1226, sept. 1998.
- [89] Y. T. Hu, P. Boltenhagen, et D. J. Pine, « Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions », *J. Rheol. 1978-Present*, vol. 42, n° 5, p. 1185-1208, sept. 1998.
- [90] C. Liu et D. J. Pine, « Shear-Induced Gelation and Fracture in Micellar Solutions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 10, p. 2121-2124, sept. 1996.
- [91] J.-F. Berret, S. Lerouge, et J.-P. Decruppe, « Kinetics of the Shear-Thickening Transition Observed in Dilute Surfactant Solutions and Investigated by Flow Birefringence », *Langmuir*, vol. 18, n° 20, p. 7279-7286, oct. 2002.
- [92] V. Herle, P. Fischer, et E. J. Windhab, « Stress Driven Shear Bands and the Effect of Confinement on Their Structures A Rheological, Flow Visualization, and Rheo-SALS Study », *Langmuir*, vol. 21, n° 20, p. 9051-9057, sept. 2005.
- [93] S. Lerouge, M. Argentina, et J. P. Decruppe, « Interface Instability in Shear-Banding Flow », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, n° 8, p. 088301, févr. 2006.
- [94] I. A. Kadoma et J. W. van Egmond, « ``Tuliplike`` Scattering Patterns in Wormlike Micelles under Shear Flow », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, n° 23, p. 4432-4435, juin 1996.
- [95] I. A. Kadoma et J. W. van Egmond, « Flow-Induced Nematic String Phase in Semidilute Wormlike Micelle Solutions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 25, p. 5679-5682, juin 1998.
- [96] I. A. Kadoma et J. W. van Egmond, « Shear-Enhanced Orientation and Concentration Fluctuations in Wormlike Micelles: Effect of Salt », *Langmuir*, vol. 13, n° 17, p. 4551-4561, août 1997.
- [97] B. A. Schubert, N. J. Wagner, E. W. Kaler, et S. R. Raghavan, « Shear-Induced Phase Separation in Solutions of Wormlike Micelles », *Langmuir*, vol. 20, n° 9, p. 3564-3573, avr. 2004.
- [98] G. Waton, B. Michels, A. Steyer, et F. Schosseler, « Shear-Induced Demixing and Shear-Banding Instabilities in Dilute Triblock Copolymer Solutions », *Macromolecules*, vol. 37, n° 6, p. 2313-2321, mars 2004.
- [99] V. K. Jindal, J. Kalus, H. Pils, H. Hoffmann, et P. Lindner, « Dynamic small-angle neutron scattering study of rodlike micelles in a surfactant solution », *J. Phys. Chem.*, vol. 94, n° 7, p. 3129-3138, avr. 1990.
- [100] E. Mendes, J. Narayanan, R. Oda, F. Kern, S. J. Candau, et C. Manohar, « Shear-Induced Vesicle to Wormlike Micelle Transition », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 13, p. 2256-2258, mars 1997.
- [101] D. C. Roux, J.-F. Berret, G. Porte, E. Peuvrel-Disdier, et P. Lindner, « Shear-Induced Orientations and Textures of Nematic Living Polymers », *Macromolecules*, vol. 28, n° 5, p. 1681-1687, févr. 1995.
- [102] E. Eiser, F. Molino, G. Porte, et O. Diat, « Nonhomogeneous textures and banded flow in a soft cubic phase under shear », *Phys. Rev. E*, vol. 61, n° 6, p. 6759-6764, juin 2000.
- [103] S. E. Welch, M. R. Stetzer, G. Hu, E. B. Sirota, et S. H. J. Idziak, « Intermembrane spacing and velocity profiling of a lamellar lyotropic complex fluid under flow using x-ray diffraction », *Phys. Rev. E*, vol. 65, n° 6, p. 061511, juin 2002.

- [104] J.-B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, et F. Molino, « Velocity Profiles in Shear-Banding Wormlike Micelles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, n° 22, p. 228303, juin 2003.
- [105] L. Bécu, D. Anache, S. Manneville, et A. Colin, « Evidence for three-dimensional unstable flows in shear-banding wormlike micelles », *Phys. Rev. E*, vol. 76, n° 1, p. 011503, juill. 2007.
- [106] S. Manneville, « Recent experimental probes of shear banding », *Rheol. Acta*, vol. 47, n° 3, p. 301-318, févr. 2008.
- [107] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, et S. J. Candau, « Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content », *Langmuir*, vol. 9, n° 6, p. 1456-1464, juin 1993.
- [108] J. F. Berret, J. Appell, et G. Porte, « Linear rheology of entangled wormlike micelles », *Langmuir*, vol. 9, n° 11, p. 2851-2854, nov. 1993.
- [109] C. Oelschlaeger, M. Schopferer, F. Scheffold, et N. Willenbacher, « Linear-to-Branched Micelles Transition: A Rheometry and Diffusing Wave Spectroscopy (DWS) Study », *Langmuir*, vol. 25, n° 2, p. 716-723, janv. 2009.
- [110] J.-F. Berret, G. Porte, et J.-P. Decruppe, « Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles: mA master dynamic phase diagram », *Phys. Rev. E*, vol. 55, n° 2, p. 1668, 1997.
- [111] J.-F. Berret, D. C. Roux, et G. Porte, « Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear », *J. Phys. II*, vol. 4, n° 8, p. 19, 1994.
- [112] J.-B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, et F. Molino, « Velocity Profiles in Shear-Banding Wormlike Micelles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, n° 22, p. 228303, juin 2003.
- [113] L. Bécu, S. Manneville, et A. Colin, « Spatiotemporal Dynamics of Wormlike Micelles under Shear », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, n° 1, p. 018301, juin 2004.
- [114] H. Azzouzi, J. P. Decruppe, S. Lerouge, et O. Greffier, « Temporal oscillations of the shear stress and scattered light in a shear-banding-shear-thickening micellar solution », *Eur. Phys. J. E*, vol. 17, n° 4, p. 507-514, août 2005.
- [115] J. P. Decruppe et A. Ponton, « Flow birefringence, stress optical rule and rheology of four micellar solutions with the same low shear viscosity », *Eur. Phys. J. E*, vol. 10, n° 3, p. 201-207, mars 2003.

Conclusion générale et perspectives

Pendant ce travail de thèse, j'ai développé un montage innovant appelé RhéoSpeckle qui permet d'étudier simultanément le comportement macroscopique et microscopique des matériaux hétérogènes sous cisaillement. Ce nouvel outil mesure en même temps la réponse mécanique globale du matériau au moyen d'un rhéomètre, et, par une méthode d'imagerie de speckles, le champ de vitesse local ainsi que la dynamique microscopique locale du matériau. La rhéométrie permet d'imposer soit une contrainte, soit une déformation apparente sur la géométrie de mesure, et mesure la variable complémentaire. L'imagerie de speckles permet d'estimer le profil de vitesses existant dans la géométrie ainsi que la fonction de corrélation d'intensité résolue spatialement. Le couplage du rhéomètre avec la diffusion de la lumière multispeckle repose sur un montage optique simple mais exigeant sur la qualité du laser et sa stabilité en température ainsi que sur les réglages des systèmes optiques. Cette dernière a d'ailleurs causé de nombreux problèmes lors de la mise en place du montage. Le couplage à un rhéomètre MCR301 à contrainte imposée m'a posé des problèmes de synchronisation avec la caméra et rendu la mesure de DLS par multispeckle résolue spatialement encore plus complexe.

La validation du couplage du rhéomètre avec le montage de l'imagerie de speckle résolue spatialement et temporellement a été réalisée en utilisant des matériaux modèles: un solide de Hooke et un liquide Newtonien. Sur ces matériaux aux comportements homogènes connus, j'ai pu mettre au point un algorithme de correction du déplacement solide intervenant lors d'un cisaillement simple. La limite inférieure de mesure de déplacement par l'utilisation d'algorithmes de PIV avec un tel montage est de l'ordre de $0.5\ \mu\text{m}$. Enfin, le champ de vitesse est déterminé avec une résolution de $100\ \mu\text{m}$ sur $5\ \text{mm}$ d'entrefer sur des temps inférieurs à 1 s montrant une capacité de notre expérience à étudier les écoulements transitoires lents. La décorrélation de la fonction de corrélation d'intensité est dominée par la contribution de la composante étirement; Ainsi, il a été montré que le taux de décroissance de la fonction de corrélation est proportionnel au taux de cisaillement local.

Sur le système de micelles allongées flexibles (MAF) concentrées, j'ai montré que la viscoélasticité linéaire issue des mesures de DLS par multispeckle est en excellent accord avec les mesures de rhéométrie à basse fréquence. Le système de MAF est connu pour montrer un comportement rhéologique non linéaire avec un plateau de contrainte en fonction du taux de cisaillement. En dessous du plateau, l'écoulement obtenu par les images de speckles est homogène. Dans la zone du plateau, les intensités moyennes des images de speckles et le profil des vitesses montrent l'existence d'une bande rapide proche du rotor et d'une bande lente proche du stator. L'évolution de la relaxation des bandes de cisaillement après l'arrêt instantané du cisaillement montre que ces bandes de cisaillement possèdent deux temps de relaxation bien distincts. Le temps long est constant dans tout l'entrefer alors que le temps court varie fortement dans la bande rapide. Cela suggère une dynamique micellaire différente dans les deux bandes, dynamique dépendant de l'état d'enchevêtrement des micelles.

La relaxation de ce système après arrêt du cisaillement présente une double dépendance à la fois spatiale et temporelle, avec un retour lent à l'isotropie. Ces résultats sont prometteurs et méritent d'être approfondis, notamment l'étude de la dépendance de la relaxation au cisaillement appliqué. L'existence d'une petite vitesse radiale dans la bande rapide, qui indiquerait une instabilité demande confirmation.

Ce montage innovant ouvre le champ pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux complexes comme les fluides à seuils et autres matériaux pour peu qu'ils soient transparents.